DIE FUNKTIONALGLEICHUNGEN DER KINETISCHEN ENERGIE UND DER AUSTAUSCHENERGIE IN DER DICHTEFUNKTIONALTHEORIE

Dissertation

zur Erlangung des Grades eines Doktors
der Naturwissenschaften

der Fakultät für Physik
der Eberhard-Karls-Universität zu Tübingen

vorgelegt von

Reinhard Duscher
aus Sindelfingen

1985

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41546526_0034

DIE FUNKTIONALGLEICHUNGEN DER KINETISCHEN ENERGIE UND DER AUSTAUSCHENERGIE IN DER DICHTEFUNKTIONALTHEORIE

Dissertation

zur Erlangung des Grades eines Doktors
der Naturwissenschaften

der Fakultät für Physik
der Eberhard-Karls-Universität zu Tübingen

vorgelegt von

Reinhard Duscher
aus Sindelfingen

1985

Tag der mündlichen Prüfung:	12. Juli 1985
Dekan:	Prof. Dr. G. Staudt
1. Berichterstatter:	Prof. Dr. F. Wahl
2. Berichterstatter:	Prof. Dr. H. Stumpf
3. Berichterstatter:	Prof. Dr. J. Treusch

Inhalt

1. Einleitung
2. Das allgemeine Virial-Theorem
3. Die Variationsgleichung
4. Die Funktionalgleichung für $E_x[\gamma,\gamma^*]$ und $E_x[n]$ bei homogenen Zweiteilchenwechselwirkungen
5. Lösungen $E_x[n]$ der Funktionalgleichung
6. Ein neues Funktional $E_x[n]$ bei Coulombwechselwirkung
7. Definition der Korrelationsenergie $E_c[n]$ und ihre Funktionalgleichung
8. Die Funktionalgleichung für die kinetische Energie $T[n]$
9. Die Gradientenentwicklung der Austauschenergie $E_x[n]$
10. Zusammenhang zwischen Variationsprinzip, Funktionalgleichung und Virial-Theorem
11. Zur Funktionalgleichung für $E_x[\gamma,\gamma^*]$
12. Untersuchung einer Lösung $E_x[\gamma,\gamma^*]$ bei Coulombwechselwirkung
13. Vergleich der Kohn-Sham- und der Hatree-Fock-Näherung
14. Die Funktionalgleichung für $E_x[\gamma,\gamma^*]$ und $E_x[n]$ bei beliebigen Zweiteilchenwechselwirkungen
15. Weitere Bemerkungen zur Funktionalgleichung für $E_x[n]$
16. Das Darstellungsproblem der Dichtematrix $\gamma(\vec{r},\vec{r}')$ und die Variation des Energiefunktionals $E[\gamma]$
17. Zusammenfassung
18. Anhang A bis F
    Literaturverzeichnis

1. Einleitung

Im Rahmen der Vielteilchenphysik wurde immer wieder darauf hingewiesen (siehe z.B. [1]), daß die Vielteilchen-Wellenfunktion weitaus mehr Information enthält, als man z.B. zur Berechnung der Energie eines quantenmechanischen Systems benötigt. Dies gab Anlaß zu der Vermutung, daß eine Systembeschreibung in der Quantenmechanik nicht nur durch die Wellenfunktion, sondern auch durch die Dichtematrizen möglich sein sollte.

Ein erster, noch eher heuristischer Schritt in diese Richtung war das Thomas-Fermi-Modell (siehe z.B. [2]). Insbesondere die Erweiterungen dieses Modells von Dirac bzw. Fermi und Amaldi (siehe z.B. [3]) fanden Anwendungen z.B. bei der Berechnung elektronischer Strukturen in Atom-, Molekül- und Festkörperphysik. Ein rigoroser Nachweis dafür, daß schon die Teilchendichte $n(\vec{r})$ (sie ist die Basisgröße der Thomas-Fermi-Modelle) in der Lage ist, alle physikalischen Aspekte eines Systems zu beschreiben, konnte erst 1964 von Hohenberg und Kohn (HK) [4] gegeben werden. Die Thomas-Fermi-Modelle entpuppten sich als die einfachsten Ansätze der von HK begründeten Dichtefunktional-Theorie (DFT).

Das Hohenberg-Kohn (HK)-Theorem [4] besagt, daß die Energie $E[n]$ des nichtentarteten Grundzustands eines Vielteilchensystems ein wohldefiniertes, universelles Funktional der Grundzustandsdichte $n(\vec{r})$ ist. Weiter weist es nach, daß die Dichte $n(\vec{r})$, das äußere Potential $v(\vec{r})$ und die N-Teilchen-Wellenfunktion $\psi(\vec{r}_1,\ldots,\vec{r}_N)$ eineindeutig voneinander abhängen. Sowohl Gilbert [5] als auch Donnelly und Parr [6] haben darauf hingewiesen, daß damit (im Falle des Grundzustands) das äußere Potential $v(\vec{r})$ in eineindeutiger Weise mit den Dichtematrizen $\Gamma^{(p)}$ beliebiger Ordnung p verknüpft ist, d.h.

$$v(\vec{r}) \Longleftrightarrow n(\vec{r}) \Longleftrightarrow \Gamma^{(p)}(\vec{r}_1,\ldots,\vec{r}_p\,|\,\vec{r}_1',\ldots,\vec{r}_p') \Longleftrightarrow \psi(\vec{r}_1,\ldots,\vec{r}_N) \qquad (1.1)$$

Eine Konsequenz des HK-Theorems ist, daß die Grundzustandsenergie des Systems in funktionaler Weise dargestellt werden kann als

$$E[n] = \int n(\vec{r})\, v(\vec{r})\, d^3r + G[n] \qquad (1.2)$$

Während der erste Summand in Gl. (1.2) die Energie des N-Teilchen-Systems im äußeren Potential $v(\vec{r})$ darstellt, beschreibt das universelle Funktional G[n] von Hohenberg und Kohn alle anderen Energieanteile einschließlich der Vielteilcheneffekte.

Hohenberg und Kohn gelang es darüber hinaus zu zeigen, daß für die Grundzustandsdichte $n_o(\vec{r})$ ein Extremalprinzip gilt. Danach folgt die Grundzustandsdichte $n_o(\vec{r})$ aus dem Variationsprinzip

$$E_o = \underset{n(\vec{r})}{Min}\ E[n] \qquad (1.3)$$

unter der Nebenbedingung, daß die Zahl der Teilchen N konstant ist:

$$\int n(\vec{r})\, d^3r = N \qquad (1.4)$$

So einfach und elegant diese Theorie ist, so unbefriedigend ist ihre Anwendung, da das universelle Funktional G[n] nicht bekannt ist. Die in G[n] enthaltenen, aber bisher nicht exakt bekannten Funktionale sind diejenigen der kinetischen Energie T[n], der Austauschenergie $E_x[n]$ und der Korrelationsenergie $E_c[n]$. In der vorliegenden Arbeit wird mittels des Virial-Theorems gezeigt, daß diese Funktionale T[n], $E_x[n]$ und $E_c[n]$ universelle Gleichungen erfüllen müssen. Bei diesen universellen Gleichungen handelt es sich um "Funktionalgleichungen", d.h. um Gleichungen, in denen ein Funktional mit seiner Funktionalableitung verknüpft wird. Damit ist es möglich, die bisher bekannten Näherungen für die Funktionale T[n], $E_x[n]$, $E_c[n]$ (z.B. 5/3- bzw. 4/3-Gesetz, Gradientenentwicklungen) als spezielle Lösungen dieser fundamentalen Funktionalgleichung abzuleiten und ihre Qualität zu beurteilen. Darüber hinaus können neue, dem jeweiligen Problem angepaßte Lösungen angegeben werden.

Bevor wir in einigen Sätzen auf Approximationen des universellen Funktionals G[n] aus Gl. (1.2) eingehen, sei bemerkt, daß die DFT vielfältigste Verallgemeinerungen erfahren hat. Die

drei wesentlichen Richtungen, in welche die Theorie vorangetrieben wurde, sind:

a. Ableitung eines modifizierten HK-Theorems für nichtlokale äußere Potentiale

b. temperaturabhängige Verallgemeinerung der DFT

c. relativistische Formulierung der DFT

In einigen Übersichtsartikeln ist das weite Feld der DFT nebst zahllosen Anwendungen abgesteckt ([7] bis [11]).

Für viele Approximationen des universellen Funktionals G[n] ist die Arbeit von Kohn und Sham (KS) [12] entscheidend. Ausgehend vom Variationsprinzip Gl. (1.3) gelang es ihnen, selbstkonsistente Einteilchengleichungen für den Grundzustand abzuleiten. Die allermeisten Näherungsansätze für die Funktionale der Austauschenergie $E_x[n]$ und der Korrelationsenergie $E_c[n]$ sind sogenannte lokale Dichte-Approximationen (LDA), d.h. sie sind von der Form

$$E_{xc}[n] = E_x[n] + E_c[n] = \int n(\vec{r})\, \varepsilon_{xc}(n(\vec{r}))\, d^3r \qquad (1.5)$$

In der Praxis häufig benutzte LDA-Ansätze sind Slaters Xα-Ansatz [13] und ein auf von Barth und Hedin zurückgehender Ansatz [14]. Gunnarsson et al. [15] haben durch Mittelungs- und Gewichtungsverfahren bezüglich der Dichte $n(\vec{r})$ in gewissem Sinne "nicht-lokale" Ansätze für $E_{xc}[n]$ angegeben. Eine Übersicht über gebräuchliche Näherungen für die Austausch-Korrelationsenergie $E_{xc}[n]$ wurde von Rennert [16] publiziert.

Die Problematik all dieser Ansätze für $E_{xc}[n]$ liegt darin begründet, daß es sich ausnahmslos um "ad hoc"-Ansätze handelt. Eine strenge Rechtfertigung dieser Approximationen gibt es nicht; sie werden lediglich durch Plausibilitätsargumente begründet und durch mehr oder weniger gute numerische Resultate bestätigt.

Die große Bedeutung der universellen Funktionalgleichungen wird dadurch ersichtlich, daß es mit ihrer Hilfe möglich wird, die Rechtfertigung dieser ad hoc-Ansätze für die Austausch- und Korrelations-Energiefunktionale zu prüfen.

In der Hoffnung, einfachere funktionale Strukturen zu erhalten, bemühen sich viele Autoren (z.B. [5], [6]) nicht nur um eine funktionale Formulierung auf der Basis der Teilchendichte $n(\vec{r})$, sondern auch auf der Basis der Dichtematrix 1. Ordnung $\gamma(\vec{r},\vec{r}')$. Da die Dichtematrix $\gamma(\vec{r},\vec{r}')$ einen größeren Teil der "inneren Struktur" des Systems in expliziter Weise widerspiegelt, sollte das Energiefunktional

$$E[\gamma] = \int n(\vec{r})\, v(\vec{r})\, d^3r + F[\gamma] \quad , \quad n(\vec{r}) = \gamma(\vec{r},\vec{r}) \tag{1.6}$$

d.h. das universelle Funktional $F[\gamma]$ von einfacherer funktionaler Gestalt als $G[n]$ in Gl. (1.2) sein (siehe hierzu z.B. Levy [17]). Leider konnte bisher auch $F[\gamma]$ nicht angegeben werden. Aus diesem Grund streben wir zusätzlich eine Aufklärung der funktionalen Struktur der Austauschenergie $E_x[\gamma,\gamma^*]$ auf der Basis der Dichtematrix 1. Ordnung $\gamma(\vec{r},\vec{r}')$ an. Wird sie als Basisgröße des funktionalen Formalismus gewählt, so ist das Funktional der kinetischen Energie $T[\gamma]$ exakt bekannt:

$$T[\gamma] = \int -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta\gamma(\vec{r}',\vec{r})\Big|_{\vec{r}'=\vec{r}}\, d^3r \tag{1.7}$$

eine Korrelationsenergie (in der von uns definierten Weise) tritt daher nicht auf. Wieder sind wir in der Lage, mittels des Virial-Theorems eine Funktionalgleichung für $E_x[\gamma,\gamma^*]$ abzuleiten. Eine spezielle Lösung $E_x[\gamma,\gamma^*]$ dieser Funktionalgleichung kann in einer Reihendarstellung formuliert werden, deren erster Summand die Austauschenergie in der Hartree-Fock (HF)-Näherung ist. Dieses Resultat wirft ein neues Licht auf das Verhältnis von HF- und DF-Theorien und erlaubt uns, beide Konzepte von einem einheitlichen Standpunkt aus zu betrachten und die Qualität der beiden Näherungsansätze zu beurteilen.

Abschließend gehen wir auf die Darstellungsproblematik der Dichtematrizen ein. Üblicherweise (siehe z.B. [6]) wird die Dichtematrix $\gamma(\vec{r},\vec{r}')$ mit Hilfe der natürlichen Orbitale $\phi_K(\vec{r})$ und deren Besetzungszahlen n_K dargestellt:

$$\gamma(\vec{r},\vec{r}') = \sum_K n_K\, \phi_K^*(\vec{r})\, \phi_K(\vec{r}') \tag{1.8}$$

Um das Minimum des Energiefunktionals $E[\gamma]$ aufzufinden, werden nun anstelle von $\gamma(\vec{r},\vec{r}')$ die neuen Variablen $(n_K,\phi_K(\vec{r}))$ unabhängig voneinander variiert. Wir zeigen, daß dieses Variationsverfahren und die daraus gezogenen Schlußfolgerungen fragwürdig sind, da der neue Variablensatz $(n_K,\phi_K(\vec{r}))$ nicht aus unabhängigen Größen besteht. Eine genaue Analyse zeigt, daß $\gamma(\vec{r},\vec{r}')$ durch Besetzungszahlen n_K und Projektoren $P_K(\vec{r},\vec{r}')$ mit den Dimensionen d_K dargestellt werden muß:

$$\gamma(\vec{r},\vec{r}') = \sum_K n_K P_K(\vec{r},\vec{r}') \tag{1.9}$$

damit sich der neue Variablensatz $(n_K,d_K,P_K(\vec{r},\vec{r}'))$ aus wirklich unabhängigen Größen zusammensetzt. Schließlich führen wir die Variation durch und zeigen, daß jetzt ein paradoxes Resultat der bisher benutzten Methode vermieden wird.

Für alles weitere sei vermerkt, daß wir uns in dieser Arbeit ausschließlich mit Fermionensystemen befassen werden.

2. Das allgemeine Virial-Theorem

Um der zentralen Bedeutung des Virial-Theorems in der vorliegenden Arbeit gerecht zu werden, sei eine kurze Ableitung dieses Theorems vorgestellt. Wir geben uns dazu zunächst ein endliches N-Teilchensystem vor, welches unter dem Einfluß eines äußeren Potentials $v(\vec{r})$ steht und eine innere Zweiteilchenwechselwirkung $u(\vec{r},\vec{r}')$ erfährt. Dieses System wird durch den folgenden (nichtrelativistischen) Hamiltonoperator H beschrieben:

$$H = T + V + U$$
$$= \sum_{K=1}^{N} \left[-\frac{\hbar^2}{2m} \Delta_K + v(\vec{r}_K) + \frac{1}{2} \sum_{l=1}^{N}{}' u(\vec{r}_K, \vec{r}_l) \right] \qquad (2.1)$$

Für die spinunabhängige Zweiteilchenwechselwirkung gelte o.B.d.A. die Symmetriebedingung:

$$u(\vec{r}, \vec{r}') = u(\vec{r}', \vec{r}) \qquad (2.2)$$

Darüber hinaus bedeutet es keine Einschränkung anzunehmen, daß die Zweiteilchenwechselwirkung im Unendlichen verschwindet:

$$\lim_{|\vec{r}| \to \infty} u(\vec{r}, \vec{r}') = \lim_{|\vec{r}'| \to \infty} u(\vec{r}, \vec{r}') = 0 \qquad (2.3)$$

Während das äußere Potential $V(\vec{r})$ völlig willkürlich sein darf, werden wir für das innere Potential $u(\vec{r},\vec{r}')$ des öfteren den Sonderfall untersuchen, in welchem $u(\vec{r},\vec{r}')$ eine Homogenitätseigenschaft aufweist. Wir nehmen in diesem Fall an, die innere Zweiteilchenwechselwirkung sei homogen vom Grad h_u, d.h. mit beliebigem $\lambda > 0$ gilt:

$$u(\lambda \vec{r}, \lambda \vec{r}') = \lambda^{h_u} u(\vec{r}, \vec{r}') \qquad [(\vec{r}\cdot\nabla) + (\vec{r}'\cdot\nabla')] u(\vec{r}, \vec{r}') = h_u u(\vec{r}, \vec{r}') \qquad (2.4)$$

Beispiel: die Coulombwechselwirkung eines Elektronensystems

$$u(\vec{r},\vec{r}') = \frac{e^2}{|\vec{r}-\vec{r}'|} \qquad \text{ist homogen vom Grad } h_u = -1 \qquad (2.5)$$

Definiert man den Virial-Operator A auf folgende Weise [18]

$$A := \frac{1}{2} \sum_{j=1}^{N} \left(\vec{r}_j \cdot \vec{p}_j + \vec{p}_j \cdot \vec{r}_j \right) \qquad (2.6)$$

wobei $\vec{r}_j$, $\vec{p}_j$ der Orts- bzw. Impuls-Operator des j-ten Teilchens ist, dann gelten die Vertauschungsrelationen

$$\frac{i}{\hbar} \{T, A\}_- = 2T \qquad (2.7)$$

$$\frac{i}{\hbar} \{V, A\}_- = -\sum_{K=1}^{N} (\vec{r}_K \cdot \nabla_K) v(\vec{r}_K) \qquad (2.8)$$

$$\frac{i}{\hbar} \{U, A\}_- = -\frac{1}{2} \sum_{K,\ell=1}^{N}{}' [(\vec{r}_K \cdot \nabla_K) + (\vec{r}_\ell \cdot \nabla_\ell)] u(\vec{r}_K, \vec{r}_\ell) \qquad (2.9)$$

Daraus ergibt sich als zeitliche Veränderung des Operators A:

$$\dot{A} = \frac{i}{\hbar} \{H, A\}_- = 2T - \sum_{K=1}^{N} (\vec{r}_K \cdot \nabla_K) v(\vec{r}_K) - \frac{1}{2} \sum_{K,\ell=1}^{N}{}' [(\vec{r}_K \cdot \nabla_K) + (\vec{r}_\ell \cdot \nabla_\ell)] u(\vec{r}_K, \vec{r}_\ell) \qquad (2.10)$$

Für einen Eigenzustand $|\psi>$ des Hamiltonoperators H aus Gl. (2.1)

$$H|\psi> = E|\psi> \qquad (2.11)$$

gilt das Virial-Theorem:

$$<\psi|\dot{A}\psi> = <\psi| \frac{i}{\hbar} \{H, A\}_- \psi> = 0 = 2<\psi|T\psi>$$

$$- <\psi| \left(\sum_{K=1}^{N} (\vec{r}_K \cdot \nabla_K) v(\vec{r}_K) \right) \psi> - <\psi| \left(\frac{1}{2} \sum_{K,\ell=1}^{N}{}' [(\vec{r}_K \cdot \nabla_K) + (\vec{r}_\ell \cdot \nabla_\ell)] u(\vec{r}_K, \vec{r}_\ell) \right) \psi> \qquad (2.12)$$

welches einen Zusammenhang zwischen dem Erwartungswert der kinetischen Energie und dem Erwartungswert der potentiellen Energie herstellt:

$$2\langle\psi|T\psi\rangle - \langle\psi|\Big(\sum_{k=1}^{N}(\vec{r}_k\cdot\nabla_k)v(\vec{r}_k)\Big)\psi\rangle$$

$$-\langle\psi|\Big(\frac{1}{2}\sum_{k,\ell=1}^{N}{}'[(\vec{r}_k\cdot\nabla_k)+(\vec{r}_\ell\cdot\nabla_\ell)]\,u(\vec{r}_k,\vec{r}_\ell)\Big)\psi\rangle = 0 \qquad (2.13)$$

Geht man über zu Zweiteilchenwechselwirkungen, welche die Homogenitätseigenschaft nach Gl. (2.4) aufweisen, so ist die Vertauschungsrelation Gl. (2.9) zu ersetzen durch:

$$\frac{i}{\hbar}\{U,A\}_- = -h_u U \qquad (2.14)$$

Wegen dieser Vertauschungsrelation muß das Virial-Theorem Gl. (2.13) im Falle einer homogenen Zweiteilchenwechselwirkung $u(\vec{r},\vec{r}')$ ersetzt werden durch :

$$2\langle\psi|T\psi\rangle - \langle\psi|\Big(\sum_{k=1}^{N}(\vec{r}_k\cdot\nabla_k)v(\vec{r}_k)\Big)\psi\rangle - h_u\langle\psi|U\psi\rangle = 0 \qquad (2.15)$$

An dieser Stelle ist anzumerken, daß die Ableitung des Virial-Theorems in der Form von Gl. (2.12) rein formal ist und lediglich die Existenz aller Ausdrücke vorausgesetzt wird. Im Falle endlicher Systeme, deren Wellenfunktion im Unendlichen hinreichend schnell abfallen, läßt sich durch eine geeignete Wahl des Definitionsbereichs stets die Selbstadjungiertheit der Operatoren und die Existenz der Erwartungswerte erreichen. Etwas anders stellt sich die Situation für unendliche Systeme dar, weshalb wir dort einen leicht modifizierten Weg zur Ableitung des Virial-Theorems einschlagen werden.

Wir betrachten nun zwei Spezialfälle des Virial-Theorems:

I. Im ersten Fall sei $v_A(\vec{r})$ das Kernpotential eines N-Elektronenatoms, welches die Gestalt hat

$$v_A(\vec{r}) = \frac{(-e^2)N}{|\vec{r}|} \qquad (2.16)$$

Solche atomaren Potentiale sind homogen vom Grad $h_v=-1$. Dies bedeutet:

$$(\vec{r}\cdot\nabla)v_A(\vec{r}) = (-1)\,v_A(\vec{r}) \qquad (2.17)$$

Zusammen mit Gl. (2.5) erhält man so für das Virial-Theorem nach Gl. (2.15):

$$2\langle\psi|T\psi\rangle = (-1)\left[\langle\psi|V_A\psi\rangle + \langle\psi|U\psi\rangle\right] \tag{2.18}$$

d.h. der Erwartungswert der kinetischen Energie ist das $(-\frac{1}{2})$-fache des Erwartungswerts der gesamten potentiellen Energie.

II. Das Potential $v_F(\vec{r})$, z.B. das eines Festkörpers, ist der zweite Fall mit dem wir uns beschäftigen wollen:

$$v_F(\vec{r}) = \sum_\alpha \frac{(-e^2)Z_\alpha}{|\vec{r}-\vec{R}_\alpha|} \tag{2.19}$$

mit $\vec{R}_\alpha$ = Ort des Atomkerns α

Z_α = Ladung des Atomkerns α

Für ein Potential von der Form Gl. (2.19) findet man sofort:

$$(\vec{r}\cdot\nabla)v_F(\vec{r}) = (-1)v_F(\vec{r}) - \sum_\alpha (\vec{R}_\alpha\cdot\nabla_\alpha)v_F(\vec{r}) \tag{2.20}$$

so daß das Virial-Theorem Gl. (2.15) unter Beachtung von Gl. (2.5) die Gestalt annimmt:

$$2\langle\psi|T\psi\rangle + \langle\psi|V_F\psi\rangle + \langle\psi|U\psi\rangle = -\langle\psi|\Big(\sum_\alpha (\vec{R}_\alpha\cdot\nabla_\alpha)v_F(\vec{r})\Big)\psi\rangle \tag{2.21}$$

Mit Hilfe des Hellmann-Feynman-Theorems [19] läßt sich nachweisen [20], [21], [22]:

$$-\langle\psi|\Big(\sum_\alpha (\vec{R}_\alpha\cdot\nabla_\alpha)v_F(\vec{r})\Big)\psi\rangle = 3\Omega P_v(\Omega) \tag{2.22}$$

mit: Ω ist das Kristallvolumen;

$P_v(\Omega)$ ist der Teil des elektronischen Drucks, welcher dadurch zustande kommt, daß die Atomkerne durch externe Kräfte an bestimmte Orte $\vec{R}_\alpha$ fixiert sind:

Schließlich lautet das Virial-Theorem in diesem Fall:

$$2\langle\psi|T\psi\rangle + \langle\psi|V_F\psi\rangle + \langle\psi|U\psi\rangle = 3\Omega P_v(\Omega) \tag{2.23}$$

Gehen wir von endlichen zu unendlich ausgedehnten Systemen über bzw. geben wir die Beschränkung lokaler äußerer Potentiale $v(\vec{r})$ auf und betrachten auch nicht-lokale äußere Potentiale $v(\vec{r},\vec{r}')$, so ist die Ableitung des Virial-Theorems zu modifizieren. Dazu betrachten wir ein N-Teilchensystem in einem sehr großen Quader mit den Kantenlängen L_1, L_2, L_3 und dem Volumen $\Omega = L_1 L_2 L_3$. Der Fall unendlich ausgedehnter Systeme ergibt sich hieraus, wenn der Grenzübergang $\Omega \to \mathbb{R}^3$ durchgeführt wird.

Das N-Teilchen-Fermionensystem sei periodischen Randbedingungen unterworfen. Um eine Symmetrieaussage über die Wellenfunktion $\psi(\vec{r}_1,\ldots,\vec{r}_N)$ zu erhalten, sei angenommen, daß $\psi(\vec{r}_1,\ldots,\vec{r}_N)$ sich als eine Entwicklung nach Slater-Determinanten $SD_\nu(\vec{r}_1,\ldots,\vec{r}_N)$ darstellen läßt, wobei die einzelnen Slater-Determinanten aufgebaut werden aus (orthonormierten) Einteilchenwellenfunktionen $\varphi_\mu(\vec{r})$, die den periodischen Randbedingungen genügen:

$$\varphi_\mu(\vec{r}) = \varphi_\mu(\vec{r} + L_m \vec{e}_m) \qquad m = 1,2,3 \tag{2.24}$$

Wegen dieser Eigenschaft der Einteilchenwellenfunktionen $\varphi_\mu(\vec{r})$ weisen die einzelnen Slater-Determinanten $SD_\nu(\vec{r}_1,\ldots,\vec{r}_N)$ und infolgedessen auch die N-Teilchenwellenfunktion $\psi(\vec{r}_1,\ldots,\vec{r}_N)$ eine Translationssymmetrie in den Einzelargumenten auf:

$$SD_\nu(\vec{r}_1,\ldots,\vec{r}_k + L_m\vec{e}_m,\ldots,\vec{r}_N) = SD_\nu(\vec{r}_1,\ldots,\vec{r}_k,\ldots,\vec{r}_N) \tag{2.25}$$

$$\psi(\vec{r}_1,\ldots,\vec{r}_k + L_m\vec{e}_m,\ldots,\vec{r}_N) = \psi(\vec{r}_1,\ldots,\vec{r}_k,\ldots,\vec{r}_N) \tag{2.26}$$

Gewöhnlich fordert man für $\psi(\vec{r}_1,\ldots,\vec{r}_N)$ anstatt Gl. (2.26) die schwächere Periodizitätsbedingung in allen Argumenten:

$$\psi(\vec{r}_1 + L_m\vec{e}_m,\ldots,\vec{r}_N + L_m\vec{e}_m) = \psi(\vec{r}_1,\ldots,\vec{r}_N) \tag{2.27}$$

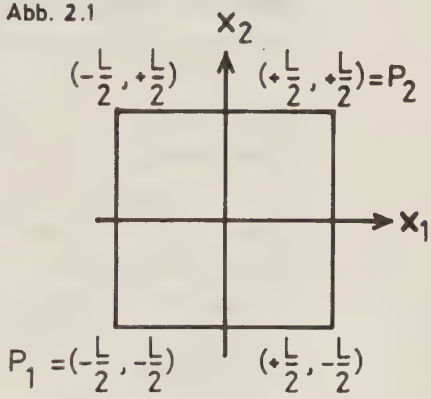
Wir wollen an einem einfachen Beispiel erläutern, daß Gl. (2.27) nicht ausreicht, um die (stationäre) Schrödingergleichung als eindeutig lösbare Randwertaufgabe zu formulieren. Dazu betrachten

wir ein eindimensionales Problem, bestehend aus 2 Teilchen. Die Wellenfunktion $\psi(x_1, x_2)$ genüge zunächst nur der periodischen Randbedingung in allen Argumenten:

$$\psi(x_1 + L, x_2 + L) = \psi(x_1, x_2) \tag{2.28}$$

wobei L die Größe des eindimensionalen "Periodizitätsvolumens" ist.

Abb. 2.1



Der Definitionsbereich für $\psi(x_1, x_2)$ ist in nebenstehender Abb. 2.1 erläutert. Die Schrödingergleichung liefert nur dann eindeutige Lösungen für $\psi(x_1, x_2)$, wenn $\psi(x_1, x_2)$ auf dem Rand des Definitionsbereiches, dem Quadrat, vorgegeben wird. Die Periodizitätsbedingung Gl. (2.28) macht aber lediglich eine Aussage für die beiden Punkte P_1, P_2 auf dem Rand.

Die beiden Randpunkte P_1, P_2 sind aber ohne Bedeutung, da die Wellenfunktion $\psi(x_1, x_2)$ in diesen Punkten und ebenso auf ihrer Verbindungslinie wegen der Antisymmetrie verschwinden muß. Für alle anderen Randpunkte liefert Gl. (2.28) keine Aussage. Um eine Bedingung auf dem ganzen Rand zu erhalten, ist es deshalb nur natürlich, die Periodizitätsbedingung in Einzelargumenten anzunehmen:

$$\psi(x_1 + L, x_2) = \psi(x_1, x_2) = \psi(x_1, x_2 + L) \tag{2.29}$$

Dehnt man diese Überlegungen auf dreidimensionale N-Teilchenprobleme aus, so ergibt sich Gl. (2.26) und eine Übereinstimmung mit den dort durchgeführten Überlegungen.

Gestützt auf die Periodizitätsbedingung Gl. (2.26) fahren wir fort mit der Ableitung des allgemeinen Virial-Theorems für ein Volumen mit periodischen Randbedingungen. Zu diesem Zweck wendet man den Operator:

$$\int_{\Omega} d^{3N} r \, \psi^*(\vec{r}_1, \cdots, \vec{r}_N) \sum_{j=1}^{N} (\vec{r}_j \cdot \nabla_j) \tag{2.30}$$

auf die Schrödingergleichung an:

$$\sum_{K=1}^{N}\Big[-\frac{\hbar^2}{2m}\Delta_K+\frac{1}{2}\sum_{\ell=1}^{N}{}'\,u(\vec{r}_K,\vec{r}_\ell)\Big]\psi(\vec{r}_1,\dots,\vec{r}_N)+\sum_{K=1}^{N}\int_\Omega v(\vec{r}_K,\vec{r}_K')\psi(\vec{r}_1,\dots,\vec{r}_K',\dots,\vec{r}_N)\,d^3r_K' = E\,\psi(\vec{r}_1\cdots\vec{r}_N) \tag{2.31}$$

Um reelle Eigenwerte zu garantieren sei hierbei das nicht-lokale äußere Potential $v(\vec{r},\vec{r}')$ o.B.d.A. hermitesch

$$v(\vec{r},\vec{r}') = v^*(\vec{r}',\vec{r}) \tag{2.32}$$

Des weiteren sei eine solche Klasse von Potentialen $v(\vec{r},\vec{r}')$ zugrunde gelegt, daß die Eigenwerte E nach unten beschränkt sind.

Macht man Gebrauch von der konjugiert-komplexen Form der Schrödinger-Gleichung, so ergibt sich entsprechend der expliziten Rechnung des Anhangs A:

$$\begin{aligned}&2\langle\psi|T\psi\rangle-\langle\psi\Big|\Big(\frac{1}{2}\sum_{K,\ell=1}^{N}\big[(\vec{r}_K\cdot\nabla_K)+(\vec{r}_\ell\cdot\nabla_\ell)\big]\,u(\vec{r}_K,\vec{r}_\ell)\Big)\psi\rangle\\ &-\sum_{K=1}^{N}\int_\Omega\psi^*(\vec{r}_1,\dots,\vec{r}_N)\,\psi(\vec{r}_1,\dots,\vec{r}_K',\dots,\vec{r}_N)(\vec{r}_K\cdot\nabla_K)\,v(\vec{r}_K,\vec{r}_K')\,d^3r_K'\,d^{3N}r\\ &+\sum_{K=1}^{N}\int_\Omega v(\vec{r}_K',\vec{r}_K)\psi^*(\vec{r}_1\cdots\vec{r}_K'\cdots\vec{r}_N)(\vec{r}_K\cdot\nabla_K)\,\psi(\vec{r}_1\cdots\vec{r}_K\cdots\vec{r}_N)\,d^3r_K'\,d^{3N}r\\ &=B\end{aligned} \tag{2.33}$$

mit $B = B_0 + B_1$ (2.34)

und $$B_0 := \frac{\hbar^2}{2m}\sum_{\substack{j,k=1\\ j\neq k}}^{N}\oint\!\!\oint_{\Omega\ S(\Omega)}\Big[(\nabla_k\psi^*)(\vec{r}_j\cdot\nabla_j)\psi-\psi^*\nabla_k(\vec{r}_j\cdot\nabla_j)\psi\Big]\,d\vec{S}_k\,d^{3(N-1)}r \tag{2.35}$$

$$B_1 := \frac{\hbar^2}{2m}\sum_{K=1}^{N}\oint\!\!\oint_{\Omega\ S(\Omega)}\Big[(\nabla_K\psi^*)(\vec{r}_K\cdot\nabla_K)\psi-\psi^*\nabla_K(\vec{r}_K\cdot\nabla_K)\psi\Big]\,d\vec{S}_K\,d^{3(N-1)}r \tag{2.36}$$

Das Oberflächenintegral B, welches mit der kinetischen Energie des Systems zusammenhängt, verschwindet nur für endliche Systeme, da dann die Wellenfunktion im Unendlichen null ist. Für endliche Systeme ist B von Bedeutung; lediglich die Summanden für $j \neq K$ fallen heraus:

$$B_0 = \frac{\hbar^2}{2m} \sum_{\substack{k,j=1 \\ k \neq j}}^{N} \iint_{\Omega\, S(\Omega)} \Big[(\nabla_k \psi^*)(\vec{r}_j \cdot \nabla_j)\psi - \psi^* \nabla_k (\vec{r}_j \cdot \nabla_j)\psi \Big] d\vec{S}_k\, dr^{3(N-1)}$$

$$= \frac{\hbar^2}{2m} \sum_{\substack{k,j=1 \\ k \neq j}}^{N} \iint_{\Omega\, S(\Omega)} \Big[(\nabla_k \psi^*)(\vec{r}_j \cdot \nabla_j)\psi - \psi^* (\vec{r}_j \cdot \nabla_j)\nabla_k \psi \Big] d\vec{S}_k\, dr^{3(N-1)} \qquad (2.37)$$

Bezeichnet man gegenüberliegende Oberflächen des Quaders zusammenfassend mit $S^{(m)}(\Omega)$ (m=1,2,3) und beachtet, daß diese beiden Oberflächen entgegengesetzt gerichtete Normalvektoren $\vec{n}_m$ und $(-\vec{n}_m)$ haben, dann gilt weiter:

$$B_0 = \frac{\hbar^2}{2m} \sum_{\substack{k,j=1 \\ k \neq j}}^{N} \sum_{m=1}^{3} \iint_{\Omega\, S^{(m)}(\Omega)} \Big\{ \Big[(\nabla_k \psi^*)(\vec{r}_j \cdot \nabla_j)\psi - \psi^* (\vec{r}_j \cdot \nabla_j)\nabla_k \psi \Big]\Big|_{\vec{r}_k = \frac{L_m}{2}\vec{e}_m}$$

$$- \Big[(\nabla_k \psi^*)(\vec{r}_j \cdot \nabla_j)\psi - \psi^* (\vec{r}_j \cdot \nabla_j)\nabla_k \psi \Big]\Big|_{\vec{r}_k = -\frac{L_m}{2}\vec{e}_m} \Big\} \vec{n}_m\, dS_k^{(m)}\, dr^{3(N-1)} = 0 \qquad (2.38)$$

wegen der Symmetriebedingung Gl. (2.26). Daher nimmt B die Gesalt an:

$$B = B_0 + B_1 = B_1$$

$$= \frac{\hbar^2}{2m} \sum_{k=1}^{N} \iint_{\Omega\, S(\Omega)} \Big[(\nabla_k \psi^*)(\vec{r}_k \cdot \nabla_k)\psi - \psi^* \nabla_k (\vec{r}_k \cdot \nabla_k)\psi \Big] d\vec{S}_k\, dr^{3(N-1)} \qquad (2.39)$$

Wir identifizieren B mit der dreifachen Kompressionsenergie:

$$B = 3\,\Omega\, P(\Omega) \qquad (2.40)$$

Wobei P(Ω) der "Eigen-Druck" des unendlich ausgedehnten Systems ist. Ein unendlich ausgedehntes System hat keine Wände, über die ein äußerer Druck ausgeübt werden kann. Es steht aber trotzdem im allgemeinen unter einem "Eigen-Druck" P(Ω). Das allgemeine Virial-Theorem formuliert in den Erwartungswerten lautet jetzt:

$$2\langle \psi | T \psi \rangle - \langle \psi | \Big(\frac{1}{2} \sum_{k,\ell=1}^{N}{}' \big[(\vec{r}_k \cdot \nabla_k) + (\vec{r}_\ell \cdot \nabla_\ell) \big]\, v(\vec{r}_k, \vec{r}_\ell) \Big) \psi \rangle$$

$$- \sum_{k=1}^{N} \int_{\Omega} \psi^*(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_k, \dots, \vec{r}_N)\, \psi(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_k', \dots, \vec{r}_N)\, (\vec{r}_k \cdot \nabla_k)\, v(\vec{r}_k, \vec{r}_k')\, d\vec{r}_k'^{\,3}\, dr^{3N}$$

$$+ \sum_{k=1}^{N} \int_{\Omega} v(\vec{r}_k', \vec{r}_k)\, \psi^*(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_k', \dots, \vec{r}_N)\, (\vec{r}_k \cdot \nabla_k)\, \psi(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_k, \dots, \vec{r}_N)\, d\vec{r}_k'^{\,3}\, dr^{3N}$$

$$= 3\,\Omega\, P(\Omega) \qquad (2.41)$$

Mit der so gewählten Identifizierung von B und $P(\Omega)$ geht Gl. (2.41) im Falle der Wechselwirkungsfreiheit in die bekannte Beziehung $2\langle\psi|T\psi\rangle = 3\,\Omega\,P(\Omega)$ über. Führt man dieselben Rechnungen mit einem lokalen äußeren Potential $v(\vec{r})$ anstelle des nichtlokalen Potentials $v(\vec{r},\vec{r}')$ durch, so wird man auf die folgende Form des Virial-Theorems geführt:

$$2\langle\psi|T\psi\rangle - \langle\psi|\Big(\frac{1}{2}\sum_{k,\ell=1}^{N}{}'\big[(\vec{r}_k\cdot\nabla_k)+(\vec{r}_\ell\cdot\nabla_\ell)\big]u(\vec{r}_k,\vec{r}_\ell)\Big)\psi\rangle$$
$$-\langle\psi|\Big(\sum_{k=1}^{N}(\vec{r}_k\cdot\nabla_k)v(\vec{r}_k)\Big)\psi\rangle = 3\,\Omega\,P(\Omega) \qquad (2.42)$$

Das Virial-Theorem für unendliche (Gl. (2.42)) bzw. endliche (Gl. (2.13)) Systeme unterscheidet sich offensichtlich durch den Druckterm $3\,\Omega\,P(\Omega)$. Dieser Zusatzterm ist für unendlich ausgedehnte Systeme deshalb von Bedeutung, da es hier keine geschlossene Oberfläche gibt, auf welcher die Wellenfunktion identisch verschwindet.

Ist die zugrundegelegte Zweiteilchenwechselwirkung $u(\vec{r},\vec{r}')$ homogen vom Grade h_u im Sinne von Gl. (2.4), dann vereinfacht sich ein Summand im allgemeinen Virial-Theorem Gl. (2.41) bzw. (2.42). Es gilt dann:

$$\langle\psi|\Big(\frac{1}{2}\sum_{k,\ell=1}^{N}{}'\big[(\vec{r}_k\cdot\nabla_k)+(\vec{r}_\ell\cdot\nabla_\ell)\big]u(\vec{r}_k,\vec{r}_\ell)\Big)\psi\rangle = h_u\langle\psi|U\psi\rangle \qquad (2.43)$$

3. Die Variationsgleichung

Schon in der Einleitung haben wir darauf hingewiesen, daß wir ausschließlich Fermionensysteme untersuchen wollen. Daher müssen alle betrachteten N-Teilchen-Wellenfunktionen $\psi(\vec{r}_1,\ldots,\vec{r}_N)$ antisymmetrisch sein.

Wir definieren für eine beliebige, antisymmetrische N-Teilchen-Wellenfunktion $\psi(\vec{r}_1,\ldots,\vec{r}_N)$ die Dichtematrix p-ter Ordnung analog zu Löwdin [23]:

$$\Gamma^{(p)}(\vec{r}_{1'}\ldots\vec{r}_{p'}|\vec{r}_1\ldots\vec{r}_p) := \binom{N}{p} \int \psi^*(\vec{r}_{1'}\ldots\vec{r}_{p'}\vec{r}_{p+1}\ldots\vec{r}_N) \cdot \psi(\vec{r}_1\ldots\vec{r}_p\vec{r}_{p+1}\ldots\vec{r}_N)\, d^3r_{p+1}\ldots d^3r_N \tag{3.1}$$

Da wir keine spinabhängigen Wechselwirkungen betrachten, unterdrücken wir die Spinquantenzahlen s.

Speziell benötigen wir die Dichtematrix 2. Ordnung

$$\Gamma(\vec{r}_{1'}\vec{r}_{2'}|\vec{r}_1\vec{r}_2) := \Gamma^{(2)}(\vec{r}_{1'}\vec{r}_{2'}|\vec{r}_1\vec{r}_2) \tag{3.2}$$

die Dichtematrix 1. Ordnung

$$\gamma(\vec{r}\,'|\vec{r}) := \Gamma^{(1)}(\vec{r}\,'|\vec{r}) = \frac{2}{(N-1)} \int \Gamma(\vec{r}_{1'}\vec{r}_{2'}|\vec{r}_1\vec{r}_2)\, d^3r_2 \tag{3.3}$$

und die Dichte

$$n(\vec{r}) = \gamma(\vec{r}\,'|\vec{r}) \tag{3.4}$$

Später machen wir noch von der Hermitezitätseigenschaft Gebrauch:

$$\gamma(\vec{r}\,'|\vec{r}) = \gamma^*(\vec{r}|\vec{r}\,') \tag{3.5}$$

Der Energieerwartungswert im Falle des Hamiltonoperators Gl. 2.1 für lokale äußere Potentiale bzw. Gl. 2.31 für nicht-lokale äußere Potentiale kann für einen beliebigen Zustand $|\psi>$ als Funktional der Dichtematrix 2. Ordnung Γ dargestellt werden:

$$E[\Gamma] := \langle \Psi | H \Psi \rangle = \int -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta \gamma(\vec{r}_1, \vec{r}') \Big|_{\vec{r}'=\vec{r}} d^3r + \int \Gamma(\vec{r}_1\vec{r}' | \vec{r}_1\vec{r}') u(\vec{r}_1, \vec{r}') \, d^3r \, d^3r'$$

$$+ \int \begin{cases} v(\vec{r})\, n(\vec{r})\, d^3r \\ v(\vec{r}_1, \vec{r}')\, \gamma(\vec{r}_1, \vec{r}')\, d^3r\, d^3r' \end{cases}$$

$$= \langle \Psi | T \Psi \rangle + \langle \Psi | U \Psi \rangle + \langle \Psi | V \Psi \rangle \qquad (3.6)$$

wobei $\gamma(\vec{r},\vec{r}')$ und $n(\vec{r})$ nach Gl. (3.3) und (3.4) mit $\Gamma(\vec{r}_1,\vec{r}_2 | \vec{r}_1',\vec{r}_2')$ zusammenhängen. Sofern dies möglich ist werden wir im weiteren nur die Ausdrücke für nicht-lokale äußere Potentiale $v(\vec{r},\vec{r}')$ angeben. Die Beziehungen für lokale Potentiale $v(\vec{r})$ gehen mit $v(\vec{r})\delta(\vec{r}-\vec{r}')$ daraus hervor.

Zur Berechnung des Energieerwartungswertes genügt es offensichtlich, die Dichtematrix 2. Ordnung Γ zu kennen. Die Kenntnis der N-Teilchen-Wellenfunktion $\psi(\vec{r}_1,\ldots,\vec{r}_N)$ ist nicht notwendig.

Das Coleman-Theorem [24] besagt:

Ein hermitescher Integralkern $\gamma(\vec{r},\vec{r}')$ ist nur dann die Dichtematrix 1. Ordnung einer antisymmetrischen N-Teilchen-Wellenfunktion, wenn gilt:

a. $$\int \gamma(\vec{r}_1\vec{r})\, d^3r = N \qquad (3.7)$$

b. alle Eigenfunktionen $\phi_j^*(\vec{r})$, genannt "natürliche Orbitale", gehören zu reellen Eigenwerten n_j

$$\int \gamma(\vec{r}_1\vec{r}')\, \phi_j^*(\vec{r}')\, d^3r' = n_j \phi_j^*(\vec{r}) \qquad (3.8)$$

die der Ungleichung genügen:

$$0 \le n_j \le 1 \qquad (3.9)$$

Aufgrund dieses Coleman-Theorems erlauben die von Löwdin [23] eingeführten "natürlichen Orbitale" (NO) die Darstellung der Dichtematrix 1. Ordnung $\gamma(\vec{r},\vec{r}')$ eines antisymmetrischen N-Teilchenzustands als

$$\gamma(\vec{r}_1\vec{r}') = \sum_j n_j \phi_j^*(\vec{r})\, \phi_j(\vec{r}') \qquad (3.10)$$

mit: a. $0 \le n_j \le 1$; n_j ist die Besetzungszahl des NO $\phi_j(\vec{r})$ (3.11)

b. die (bei Entartung der Eigenwerte n_j nicht eindeutig bestimmten) NO bilden ein vollständiges Orthonormalsystem

c. $$\sum_j n_j = N \qquad (3.12)$$

Unter einer v-repräsentierbaren Dichte $n(\vec{r})$ bzw. einer v-repräsentatierbaren Dichtematrix $\gamma(\vec{r},\vec{r}')$ (siehe z.B. [25]) versteht man eine solche Dichte $n(\vec{r})$ bzw. Dichtematrix $\gamma(\vec{r},\vec{r}')$ eines nichtentarteten Grundzustandes, welches sich im Sinne von HK [4] unter dem Einfluß eines äußeren Potentials v bei fester aber beliebiger Zweiteilchenwechselwirkung einstellt. Man sagt auch, das äußere Potential v erzeugt oder generiert die Dichte $n(\vec{r})$ bzw. die Dichtematrix $\gamma(\vec{r},\vec{r}')$.

Wir behandeln nun den Fall der Dichte und der Dichtematrix getrennt.

A. Die Dichte $n(\vec{r})$ als Basisgröße:
Aufgrund des HK-Theorems, welches einen eindeutigen Zusammenhang zwischen dem lokalen äußeren Potential $v(\vec{r})$, der N-Teilchen-Wellenfunktion $\psi(\vec{r}_1,\ldots,\vec{r}_N)$ und der Dichte $n(\vec{r})$ des Grundzustandes nachweist (siehe Gl. (1.1)), läßt sich die Grundzustandsenergie als ein universelles Funktional der Dichte E[n] erfassen. Diese Zusammenhänge lassen sich graphisch etwa in folgender Weise wiedergeben:

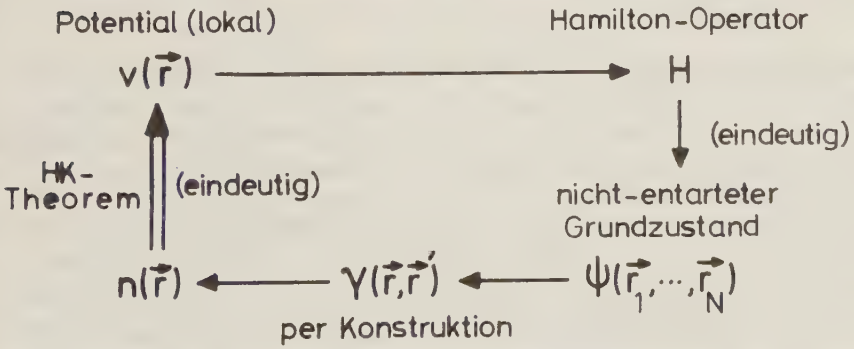


Abb. 3.1

Sowohl die Existenz des Energiefunktionals E[n] Gl. (1.2) als auch die Gültigkeit des Variationsprinzips Gl. (1.3) konnte aber bisher nur auf der mit P bezeichneten Menge der v-repräsentierbaren Dichten $n(\vec{r}) \in P$ bewiesen werden. Die v-Repräsentierbarkeit ist hier im Sinne lokaler äußerer Potentiale $v(\vec{r})$ zu verstehen.

Da keine Kriterien für die v-Repräsentierbarkeit einer Dichte $n(\vec{r})$ bekannt sind, haben schon HK dieses Problem zu überwinden versucht, indem sie plausiblerweise annahmen, daß zu jeder stetig differenzierbaren Dichte $n(\vec{r}) \in C^1(\mathbb{R}^3)$ mit $\int n(\vec{r}) d^3r = N$ ein äusseres Potential $v(\vec{r})$ gefunden werden kann, so daß die Grundzustandswellenfunktion wiederum auf die Dichte $n(\vec{r})$ zurückführt, d.h. sie nahmen an $P \supseteq C^1$.
Nicht nur für die Existenz des Energiefunktionals E[n] Gl. (1.2) sondern insbesondere für die Gültigkeit des Variationsprinzips Gl. (1.3) ist es von entscheidender Bedeutung, die Menge der Dichten, über die zu variieren ist, festzulegen. Ist diese Menge zu klein gewählt, so ergibt sich unter Umständen nur ein "eingeschränktes" Minimum; andererseits muß die Menge groß genug sein, nun die "richtige" Lösung zu enthalten.

Wir schreiben die innere potentielle Energie der Gl. (3.6) als

$$U[n] := \langle \Psi | U \Psi \rangle = \int \Gamma(\vec{r},\vec{r}'|\vec{r},\vec{r}') u(\vec{r},\vec{r}') d^3r\, d^3r'$$

$$= \frac{1}{2} \int n(\vec{r})\, n(\vec{r}')\, u(\vec{r},\vec{r}')\, d^3r\, d^3r' + E_x[n] \qquad (3.13)$$

und definieren als Funktional der Austauschenergie:

$$E_x[n] := U[n] - \frac{1}{2} \int n(\vec{r})\, n(\vec{r}')\, u(\vec{r},\vec{r}')\, d^3r\, d^3r' = U[n] - U_{kl.}[n] \qquad (3.14)$$

Dabei ist $u_{kl.}[n] = \frac{1}{2} \int n(\vec{r}) n(\vec{r}') u(\vec{r},\vec{r}') d^3r d^3r'$ der klassische Anteil der Wechselwirkungsenergie. Selbstverständlich handelt es sich bei $n(\vec{r})$ bzw. $\Gamma(\vec{r},\vec{r}'/\vec{r},\vec{r}')$ um die von der Wellenfunktion $\psi(\vec{r}_1,\ldots,\vec{r}_N)$ erzeugte Dichte bzw. Dichtematrix 2. Ordnung.

An dieser Stelle sei betont, daß unsere Definition der Austauschenergie E_x nach Gl. (3.14) etwas von der üblichen Definition abweicht. Versucht man unsere Definition von E_x in Beziehung zu bringen mit der gebräuchlichen Definition, so ergibt sich folgendes Bild: Die Austauschenergie entsprechend der Definitionsgleichung Gl. (3.14) ist die Summe der Austauschenergie E_x^{HF} im Sinne der HF-Ansätze und eines <u>Teils</u> der sogenannten Korrelationsenergie E_c. Üblicherweise versteht man unter der Korrelationsenergie E_c einen Korrekturterm, welcher zu den HF-Ansätzen hinzuzufügen ist. Daß es sich bei der Korrelationsenergie um eine sehr undeutlich umrissene Größe handelt, braucht nicht

näher erläutert zu werden. Um im weiteren über präzise definierte Größen verfügen zu können, ist die Gleichung (3.14) notwendig. Auf die Einführung der Korrelationsenergie in dem oben erläuterten Sinne verzichten wir ganz.
Wir vertreten also den Standpunkt, daß sich die gesamte Energie ges Systems additiv zusammensetzt aus der kinetischen Energie T[n], der potentiellen Energie im äußeren Potential $v(\vec{r})$ und der Wechselwirkungsenergie U[n]. Letztere teilt sich auf in den klassischen Anteil $U_{kl.}[n]$ und die Austauschenergie $E_x[n]$: $U[n] = U_{kl.}[n] + E_x[n]$.
Die Zusammenfassung mehrerer, nicht genau bekannter Energieanteile zur sogenannten Austausch-Korrelationsenergie $E_{xc}[n]$, wie dies üblicherweise nach Kohn und Sham [12] gemacht wird, bietet zwar den Vorteil, daß sie auf vertraute Gleichungen führt. Eine befriedigende Definition von $E_{xc}[n]$ gibt es aber nicht.

Mit obigen Definitionen nimmt das Energiefunktional Gl. (3.6) die Gestalt an

$$E[n] = T[n] + \int n(\vec{r})\, v(\vec{r})\, d^3r + \frac{1}{2}\int n(\vec{r})\, n(\vec{r}')\, u(\vec{r},\vec{r}')\, d^3r\, d^3r' + E_x[n] \qquad (3.15)$$

wo

$$T[n] := \langle \Psi | T \Psi \rangle = \int -\frac{\hbar^2}{2m}\Delta\, \gamma(\vec{r}',\vec{r})\Big|_{\vec{r}'=\vec{r}}\, d^3r = \sum_j n_j \int \phi_j^*(\vec{r})\left(-\frac{\hbar^2}{2m}\Delta\right)\phi_j(\vec{r})\, d^3r \qquad (3.16)$$

die exakte kinetische Energie des (wechselwirkenden) Systems ist.

B. Die Dichtematrix 1. Ordnung $\gamma(\vec{r},\vec{r}')$ als Basisgröße:
Der oben vorgestellte funktionale Formalismus basiert ausschließlich auf der Dichte $n(\vec{r})$. Schon im Zusammenhang mit Gl. (1.1) wurde darauf hingewiesen, daß das HK-Theorem auch im Rahmen der Dichtematrizen beliebiger Ordnung p gelten muß. Die Dichtematrix 1. Ordnung $\gamma(\vec{r},\vec{r}')$ bietet sich als Basisgröße und Variationsvariable im funktionalen Konzept an, weil sie nach der Dichte die einfachste Größe ist und weil darüber hinaus das Funktional der kinetischen Energie T[γ] auf der Grundlage der Dichtematrix exakt bekannt ist.

Aufgrund des HK-Theorems muß der Energieerwartungswert des nicht-entarteten Grundzustands des Schrödingerproblems Gl. (2.1) bzw. (2.31) ein eindeutiges universelles Funktional $E[\gamma]$ der zum Grundzustand gehörenden Dichtematrix 1. Ordnung $\gamma(\vec{r},\vec{r}')$ sein.
Der Nachweis der Existenz des Energiefunktionals $E[\gamma]$ kann, wie schon beim Funktional $E[n]$, nur für die als R_1 bezeichnete Menge der v-repräsentierbaren Dichtematrizen $\gamma(\vec{r},\vec{r}')$ erbracht werden.
Da wir uns im Augenblick auf lokale äußere Potentiale beschränken wollen, ist selbstverständlich auch die v-Repräsentierbarkeit im Sinne lokaler äußerer Potentiale $v(\vec{r})$ zu verstehen. Desgleichen gelingt der von Donnelly und Parr [6] geführte Beweis des Extremalprinzips, wonach die Dichtematrix $\gamma_o(\vec{r},\vec{r}')$ des Grundzustands das Energiefunktional $E[\gamma]$ minimiert:

$$E_o = E[\gamma_o] = \underset{\gamma(\vec{r},\vec{r}')\in R_1}{Min} \; E[\gamma] \tag{3.17}$$

unter der Nebenbedingung fester Teilchenzahl N

$$\int \gamma(\vec{r},\vec{r})\, d^3r = \int n(\vec{r})\, d^3r = N \tag{3.18}$$

nur für Dichtematrizen aus der Menge R_1. Die Extremaleigenschaft von $E[\gamma]$ Gl. (3.17) leitet sich dabei aus der Tatsache ab, daß das Spektrum des Hamiltonoperators nach unten beschränkt ist.
Da wir ausschließlich Fermionensysteme untersuchen, werden wir es im weiteren nur mit solchen Dichtematrizen $\gamma(\vec{r},\vec{r}')$ zu tun haben, welche aus antisymmetrischen N-Teilchen-Wellenfunktionen gebildet werden. Es ist allerdings ein ungelöstes Problem, ob zu jeder solchen Dichtematrix ein <u>lokales</u> äußeres Potential $v(\vec{r})$ gefunden werden kann, so daß die angenommene Dichtematrix die Grundzustandsdichtematrix des zugehörigen Schrödingerproblems ist.
Überträgt man die Definition der Austauschenergie E_x nach Gl. (3.14) sinngemäß auf das Dichtematrix-Konzept, so ist das Energiefunktional $E[\gamma]$ schließlich von der Gestalt:

$$E[\gamma] = T[\gamma] + \int n(\vec{r})\, v(\vec{r})\, d^3r + \frac{1}{2}\int n(\vec{r})\, n(\vec{r}')\, u(\vec{r},\vec{r}')\, d^3r\, d^3r' + E_x[\gamma] \tag{3.19}$$

mit $n(\vec{r}) = \gamma(\vec{r},\vec{r})$

Alle in Gl. (3.19) auftretenden Energien sind als Funktionale der Dichtematrix 1. Ordnung $\gamma(\vec{r},\vec{r}')$ formuliert. Von großer Bedeutung ist nun, daß das Funktional der kinetischen Energie $T[\gamma]$ exakt bekannt ist:

$$T[\gamma] := \langle \Psi | T \Psi \rangle = -\frac{\hbar^2}{2m} \int \Delta \gamma(\vec{r}_1', \vec{r}_1)\Big|_{\vec{r}_1' = \vec{r}_1} d^3r \qquad (3.20)$$

D.h. im Rahmen einer Dichtematrixtheorie ist das Funktional der Austauschenergie $E_x[\gamma]$ das einzige nicht genau bekannte Funktional. Da die Austauschenergie eine reelle, die Dichtematrix $\gamma(\vec{r},\vec{r}')$ aber eine komplexe Größe ist, muß das Funktional von E_x neben $\gamma(\vec{r},\vec{r}')$ auch noch von $\gamma^*(\vec{r},\vec{r}')$ abhängen. Man hat also anzusetzen:

$$E_x[\gamma, \gamma^*] \qquad (3.21)$$

Allerdings bedeutet die Bedingung $\gamma(\vec{r},\vec{r}') = \gamma^*(\vec{r}',\vec{r})$ eine Vereinfachung. Zu beachten ist weiter, daß wegen dieser Beziehung $\gamma(\vec{r},\vec{r}')$ und $\gamma^*(\vec{r},\vec{r}')$ keine unabhängigen Variablen sind.
Die Dichtematrixtheorie bietet neben der Tatsache, daß $T[\gamma]$ bekannt und nur das Austauschenergiefunktional $E_x[\gamma,\gamma^*]$ unbekannt ist, noch den weiteren Vorteil, daß diese Konzeption bei nicht-lokalen äußeren Potentialen in gleicher Weise angewendet werden kann.

Wie Gilbert [5] zeigen konnte, gilt, wenn das N-Teilchensystem unter dem Einfluß eines nicht-lokalen äußeren Potentials $v(\vec{r},\vec{r}')$ steht, das HK-Theorem in einer abgewandelten Form.
Die Energie des nichtentarteten Grundzustands eines Vielteilchensystems ist in diesem Falle ein wohldefiniertes, universelles Funktional der Dichtematrix 1. Ordnung $\gamma(\vec{r},\vec{r}')$ (und nicht der Dichte $n(\vec{r})$). Darüber hinaus existiert eine eineindeutige Beziehung zwischen der Dichtematrix 1. Ordnung $\gamma(\vec{r},\vec{r}')$, dem nicht-lokalen äußeren Potential $v(\vec{r},\vec{r}')$ und der N-Teilchenwellenfunktion $\psi(\vec{r}_1,\ldots,\vec{r}_N)$ des Grundzustands. Ob auch zwischen der Dichte $n(\vec{r})$ und dem nicht-lokalen äußeren Potential $v(\vec{r},\vec{r}')$ eine eineindeutige

Beziehung existiert ist nicht bekannt. Ein derartiger Zusammenhang scheint aber nach Gilbert wenig wahrscheinlich. Aufgrund dieses modifizierten HK-Theorems genügt es jetzt offensichtlich nicht mehr, die Dichte $n(\vec{r})$ als Variable des universellen Funktionals zu wählen. In Gegenwart nicht-lokaler äußerer Potentiale $v(\vec{r},\vec{r}')$ ist die Dichtematrix 1. Ordnung $\gamma(\vec{r},\vec{r}')$ als zentrale Variable des funktionalen Formalismus notwendig.
In Anlehnung an Abb. 3.1 läßt sich dieser Zusammenhang folgendermaßen erfassen:

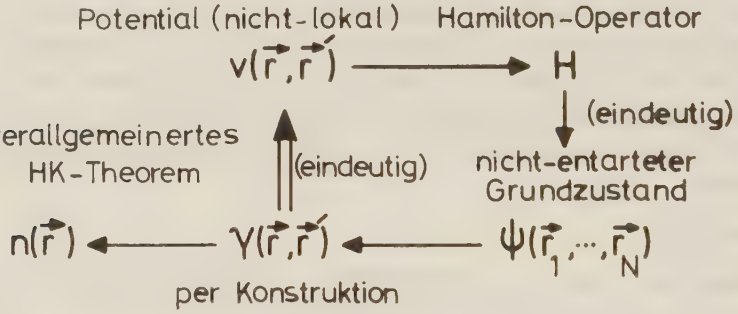


Abb. 3.2

Schließlich ist das Energiefunktional bei nicht-lokalen Potentialen von der Form

$$E[\gamma] = T[\gamma] + \int v(\vec{r}_1,\vec{r}_1')\,\gamma(\vec{r}_1,\vec{r}_1')\,d^3r_1\,d^3r_1' + \frac{1}{2}\int n(\vec{r})\,n(\vec{r}')\,|u(\vec{r}_1,\vec{r}_1')|\,d^3r\,d^3r' + E_x[\gamma,\gamma^*] \qquad (3.22)$$

Die Existenz dieses Energiefunktionals und des zugehörigen Variationsprinzips Gl. (3.17) kann nur für v-repräsentierbare Dichtematrizen $\gamma(\vec{r},\vec{r}')$ gezeigt werden. Zu beachten ist, daß hier die v-Repräsentiertbarkeit im Sinne nicht-lokaler äußerer Potentiale angesprochen ist. Diese Menge von Dichtematrizen sei mit R_{nl} bezeichnet. Man unterscheide sorgfältig zwishen R_{nl} und der im Sinne lokaler äußerer Potentiale v-repräsentierbarer Dichtematrizen R_l. Da die Menge der nicht-lokalen Potentiale die lokalen Potentiale als Spezialfall enthält, umfaßt R_{nl} die von lokalen Potentialen generierten Dichtematrizen R_l: $R_l \subset R_{nl}$. Dem ist so wegen der Eineindeutigkeit der Zuordnung von Dichtematrix und äußerem Potential. Weil R_{nl} aber auch Dichtematrizen enthält,

welche von nicht-lokalen Potentialen erzeugt werden, ist die Menge R_{nl} größer als die Menge R_l.
Durch die Einbeziehung nicht-lokaler äußerer Potentiale $v(\vec{r},\vec{r}')$ in den Formalismus, wird eine Verallgemeinerung der HK-Annahme zur Überwindung des Problems der v-Repräsentierbarkeit nahegelegt. So sollte es im Sinne von HK zu jeder Dichtematrix $\gamma(\vec{r},\vec{r}')$ ein nicht-lokales Potential $v(\vec{r},\vec{r}')$ geben, welches $\gamma(\vec{r},\vec{r}')$ erzeugt. Allerdings ist sicherzustellen, daß $\gamma(\vec{r},\vec{r}')$ zu einem antisymmetrischen Zustand gehört. Nach unseren obigen Erörterungen heißt dies, daß $\gamma(\vec{r},\vec{r}')$ zur Menge M der den Bedingungen des Coleman-Theorems genügenden Dichtematrizen gehören muß. Da Dichtematrizen $\gamma(\vec{r},\vec{r}') \varepsilon R_{nl}$ wegen der Definition der v-Repräsentierbarkeit in jedem Fall aus antisymmetrischen Zuständen hervorgehen, scheint R_{nl} zunächst kleiner als M zu sein. Das bedeutet die HK-Annahme besteht in der Indentität der beiden Mengen: $M = R_{nl}$.

Weiter oben haben wir bereits darauf hingewiesen, daß vermutlich keine eineindeutige Verknüpfung zwischen einem nicht-lokalen Potential $v(\vec{r},\vec{r}')$ und der hiervon erzeugten Dichte $n(\vec{r})$ besteht. Aus diesem Grund wird es neben $v(\vec{r},\vec{r}')$ auch ein lokales äußeres Potential $v(\vec{r})$ geben, welches auf dieselbe Dichte $n(\vec{r})$ führt. Allerdings werden die vom lokalen bzw. nicht-lokalen Potential erzeugten Dichtematrizen verschieden sein, so daß die Eineindeutigkeitsbeziehung zwischen $v(\vec{r},\vec{r}')$ und $\gamma(\vec{r},\vec{r}')$ gewahrt bleibt. Diese Zusammenhänge werden in Anspielung auf die Abbildungen 3.1 und 3.2 in Abbildung 3.3 dargestellt. Größen, welche in Vebindung mit lokalen bzw. nicht-lokalen äußeren Potentialen stehen, sind mit l bzw. nl gekennzeichnet.

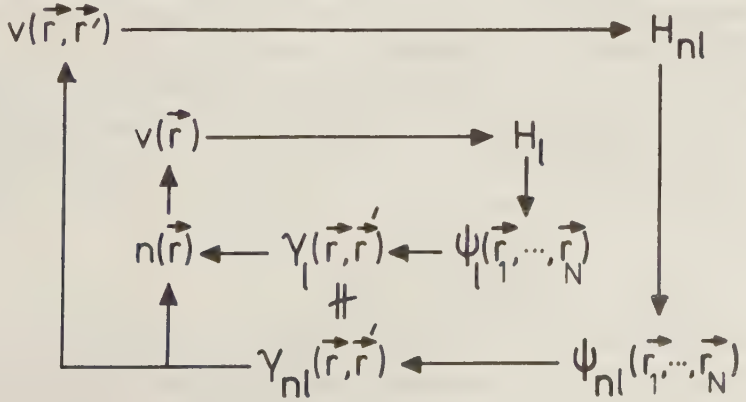


Abb. 3.

Neben der Darstellung des Energiefunktionals $E[\gamma]$ gehört zur korrekten Formulierung des Variationsproblems unbedingt auch die Festlegung der Menge von Dichtematrizen $\gamma(\vec{r},\vec{r}')$, über welche variiert wird. Im allgemeinen sollte diese Variationsmenge offen sein. Randpunkte erfordern eine besondere Behandlung. Der Fall von Dichtematrizen $\gamma(\vec{r},\vec{r}')$ mit Eigenwerten $n_j=1$, der z.B. bei wechselwirkungsfreien Systemen auftritt, stellt einen solchen Sonderfall dar. Diese Problematik wird gelöst, wenn man eine explizite und eineindeutige Parametrisierung der Variationsmenge findet. Eine solche geben wir in § 16 an. Die folgenden Rechnungen sind insofern nur formal zu verstehen, als die Variationsmenge nicht genau festgelegt ist. Die Allgemeingültigkeit der Resultate scheint daher zunächst eingeschränkt, sie wird aber durch die in § 16 durchgeführte Parametrisierung der Variationsmenge wieder hergestellt.

In diesem Sinne lautet das zu variierende Funktional, in dem schon die Nebenbedingung der konstanten Teilchenzahl Gl. (3.18) berücksichtigt ist:

$$\hat{E}[\gamma] := E[\gamma] + \mu_F \left[N - \int \gamma(\vec{r},\vec{r})\, d^3r \right] \tag{3.23}$$

μ_F = Lagrange-Parameter

Die Variationsgleichung für die Grundzustandsdichtematrix $\gamma_0(\vec{r},\vec{r}')$

$$\left.\frac{\delta \hat{E}[\gamma]}{\delta \gamma(\vec{r},\vec{r}')}\right|_{\gamma=\gamma_0} = 0 \tag{3.24}$$

Führt auf:

$$F[\gamma_0, \vec{r}', \vec{r}] = \mu_F\, \delta(\vec{r}-\vec{r}') \tag{3.25}$$

mit der Definition:

$$F[\gamma, \vec{r}', \vec{r}] := -\frac{\hbar^2}{2m}\Delta'\delta(\vec{r}-\vec{r}') + \delta(\vec{r}-\vec{r}')\int n(\vec{r}_1)\, u(\vec{r},\vec{r}_1)\, d^3r_1 + \frac{\delta E_x[\gamma,\gamma^*]}{\delta \gamma(\vec{r},\vec{r}')} + \frac{\delta E_x[\gamma,\gamma^*]}{\delta \gamma^*(\vec{r}',\vec{r})} + v(\vec{r},\vec{r}') \tag{3.26}$$

Das Auftreten des Summanden $\frac{\delta E_x[\gamma,\gamma^*]}{\delta \gamma^*(\vec{r},\vec{r}')}$ hängt mit der Hermitezität Gl. (3.5) zusammen, die zeigt, daß $\gamma(\vec{r},\vec{r}')$ und

$\gamma^*(\vec{r},\vec{r}')$ keine unabhängigen Variablen sind.
Wegen der angesprochenen Hermitezität ergibt sich weiter:

$$F[\gamma,\vec{r}',\vec{r}] = -\frac{\hbar^2}{2m}\Delta'\delta(\vec{r}-\vec{r}') + \delta(\vec{r}-\vec{r}')\int n(\vec{r}_1)\,u(\vec{r},\vec{r}_1)\,d^3r_1$$

$$+2\,\frac{\delta E_x[\gamma,\gamma^*]}{\delta\gamma(\vec{r},\vec{r}')} + v(\vec{r},\vec{r}') \qquad (3.27)$$

Die kinetische Energie muß reell sein; dies bedeutet

$$T[\gamma] = -\frac{\hbar^2}{2m}\int\Delta_1\gamma(\vec{r}_2,\vec{r}_1)\Big|_{\vec{r}_2=\vec{r}_1} d^3r_1 = T^*[\gamma] = -\frac{\hbar^2}{2m}\int\Delta_1\gamma^*(\vec{r}_2,\vec{r}_1)\Big|_{\vec{r}_2=\vec{r}_1} d^3r_1$$

$$= -\frac{\hbar^2}{2m}\int\Delta_1\gamma(\vec{r}_1,\vec{r}_2)\Big|_{\vec{r}_2=\vec{r}_1} d^3r_1 \qquad (3.28)$$

Folglich ergibt sich bei der Bildung der Funktionalableitung:

$$\frac{\delta T[\gamma]}{\delta\gamma(\vec{r},\vec{r}')} = -\frac{\hbar^2}{2m}\Delta\,\delta(\vec{r}-\vec{r}') = -\frac{\hbar^2}{2m}\Delta'\delta(\vec{r}-\vec{r}') \qquad (3.29)$$

Von dieser Identität haben wir in den Gln. (3.26) bzw. (3.27) Gebrauch gemacht.
Durch das Extremalprinzip für $E[\gamma_o]$ wurden wir auf die Variationsgleichung Gl. (3.25) geführt. Die beiden Seiten dieser Gleichung können als Integralkern aufgefaßt werden, dessen Anwendung auf die exakte Grundzustandsdichtematrix $\gamma_o(\vec{r}'',\vec{r}')$ in das Resultat mündet:

$$\int F[\gamma_o,\vec{r}',\vec{r}]\,\gamma_o(\vec{r}'',\vec{r}')\,d^3r' = \mu_F\,\gamma_o(\vec{r},\vec{r}'') \qquad (3.30)$$

Dieser Beziehung ist zu entnehmen, daß die exakte Grundzustandsdichtematrix $\gamma_o(\vec{r},\vec{r}')$ als Eigenfunktion des Integralkerns $F[\gamma_o,\vec{r}',\vec{r}]$ zu interpretieren ist. Da der Integralkern seinerseits von der Grundzustandsdichtematrix $\gamma_o(\vec{r},\vec{r}')$ abhängt, handelt es sich bei der Gl. (3.30) um ein selbstkonsistent zu lösendes Eigenwertproblem.

Im nächsten Paragraphen wird die zu Gl. (3.25) konjugiert-komplexe Beziehung eine Rolle spielen. Wir geben sie aus diesem Grund an:

$$F^*[\gamma_0, \vec{r}', \vec{r}] = \mu_F \, \delta(\vec{r} - \vec{r}') \tag{3.31}$$

wo:

$$F^*[\gamma, \vec{r}', \vec{r}] = -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta' \delta(\vec{r} - \vec{r}') + \delta(\vec{r} - \vec{r}') \int n(\vec{r}_n) \, u(\vec{r}', \vec{r}_n) \, d^3 r_n$$
$$+ 2 \, \frac{\delta E_x[\gamma, \gamma^*]}{\delta \gamma^*(\vec{r}, \vec{r}')} + v^*(\vec{r}', \vec{r}') \tag{3.32}$$

4. Die Funktionalgleichung für $E_x[\gamma,\gamma^*]$ und $E_x[n]$ bei homogenen Zweiteilchenwechselwirkungen

Unser Ziel ist es, ausgehend von den Variationsgleichungen Gl. (3.25) das Virial-Theorem im Dichtematrix-Konzept abzuleiten. Durch den Vergleich mit dem allgemeinen Virial-Theorem Gl. (2.41) und (2.42) findet man schließlich die Funktionalgleichung für $E_x[\gamma,\gamma^*]$. Endlich zeigen wir noch, wie sich hieraus eine entsprechende Funktionalgleichung für die Austauschenergie $E_x[n]$ auf der Basis der Dichte gewinnen läßt. Dieses so umrissene Programm wird zunächst nur für Zweiteilchenwechselwirkungen durchgeführt, die homogen im Sinne von Gl. (2.4) sind.

Da wir im weiteren vom allgemeinen Virial-Theorem formuliert in den Erwartungswerten Gl. (2.41) und (2.42) Gebrauch machen werden, soll dieses zunächst in einer adäquaten Form angegeben werden. Zu diesem Zweck benutzen wir die in §3 eingeführte Dichtematrix $\gamma(\vec{r},\vec{r}')$. Demnach kann der Erwartungswert der kinetischen Energie $\langle\psi|T\psi\rangle$ auch als Funktional von $\gamma(\vec{r},\vec{r}')$ geschrieben werden: $\langle\psi|T\psi\rangle = T[\gamma]$. Dasselbe gilt auch für den Erwartungswert der inneren Wechselwirkung $\langle\psi|U\psi\rangle$. Er läßt sich darstellen aus Summe der klassischen Wechselwirkungsenergie und dem Funktional der Austauschenergie: $\langle\psi|U\psi\rangle = \frac{1}{2}\int n(\vec{r})n(\vec{r}')\,U(\vec{r},\vec{r}')\,d^3r\,d^3r' + E_x[\gamma,\gamma^*]$ Mit diesen Ersetzungen nimmt das ursprünglich in den Erwartungswerten formulierte allgemeine Virial-Theorem Gl. (2.41) bzw. (2.42) wegen der vorrausgesetzten Homogenität der Wechselwirkung (siehe Gl. (2.43)) die Form an:

$$2T[\gamma] - h_u\frac{1}{2}\int_\Omega n(\vec{r})n(\vec{r}')\,u(\vec{r},\vec{r}')\,d^3r\,d^3r' - h_u E_x[\gamma,\gamma^*]$$
$$-\int_\Omega\Big[\gamma(\vec{r},\vec{r}')(\vec{r}\cdot\nabla)v(\vec{r},\vec{r}') - v(\vec{r},\vec{r}')(\vec{r}\cdot\nabla)\gamma(\vec{r},\vec{r}')\Big]d^3r\,d^3r' = 3\Omega P(\Omega) \qquad (4.1)$$

Der Druckterm (siehe Gl. (2.39)) läßt sich in expliziter Weise schreiben als:

$$B = 3\Omega P(\Omega) = \frac{\hbar^2}{2m}\oint_{S(\Omega)}\Big[\nabla'(\vec{r}\cdot\nabla)\gamma(\vec{r},\vec{r}') + \nabla(\vec{r}\cdot\nabla)\gamma(\vec{r},\vec{r}')\Big]\Big|_{\vec{r}'=\vec{r}}\,d\vec{S} \qquad (4.2)$$

Zur Vereinfachung wurde an dieser Stelle bereits der Index o zur Kennzeichnung der Grundzustands-Dichte bzw. Dichtematrix

unterdrückt.

Zur Ableitung des Virial-Theorems im Dichtematrix-Formalismus orientieren wir uns am Vorgehen von Slater [22] bzw. Janak [26].

Wendet man die Operation $\int_\Omega d^3r'\ \gamma(\vec{r}'',\vec{r}')$ auf die Variationsgleichung Gl. (3.25) an:

$$\int_\Omega F[\gamma,\vec{r}'',\vec{r}']\,\gamma(\vec{r}'',\vec{r}')\,d^3r' = \mu_F\,\gamma(\vec{r}'',\vec{r}) \tag{4.3}$$

und führt anschließend eine Umbenennung der Variablen $\vec{r}''$ in $\vec{r}'$ durch, so ergibt sich:

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\Delta\gamma(\vec{r}',\vec{r}) + \int_\Omega n(\vec{r}_1)\,u(\vec{r},\vec{r}_1)\,d^3r_1\,\gamma(\vec{r}',\vec{r}) + 2\int_\Omega \frac{\delta E_x[\gamma,\gamma^*]}{\delta\gamma(\vec{r},\vec{r}_1)}\,\gamma(\vec{r}',\vec{r}_1)\,d^3r_1$$
$$+\int_\Omega v(\vec{r},\vec{r}_1)\,\gamma(\vec{r}',\vec{r}_1)\,d^3r_1 = \mu_F\,\gamma(\vec{r}',\vec{r}) \tag{4.4}$$

Die nun mit Gl. (4.4) durchzuführende Prozedur besteht im wesentlichen aus drei Schritten:

I. Man wende den Operator $(\vec{r}\cdot\nabla)$ auf Gl. (4.4) an.

II. Anschließend betrachte man das Resultat an der Stelle $\vec{r}'=\vec{r}$

III. Schließlich führe man die Integration $\int_\Omega d^3r$ durch.

Mit $\gamma(\vec{r},\vec{r}) = n(\vec{r})$ erhalten wir das folgende Resultat:

$$\int_\Omega -\frac{\hbar^2}{2m}(\vec{r}\cdot\nabla)\,\Delta\gamma(\vec{r}',\vec{r})\Big|_{\vec{r}'=\vec{r}}\,d^3r + \int_\Omega n(\vec{r}_1)\,u(\vec{r},\vec{r}_1)\,(\vec{r}\cdot\nabla)\,\gamma(\vec{r}',\vec{r})\Big|_{\vec{r}'=\vec{r}}\,d^3r_1\,d^3r$$
$$-\mu_F\int_\Omega (\vec{r}\cdot\nabla)\,\gamma(\vec{r}',\vec{r})\Big|_{\vec{r}'=\vec{r}}\,d^3r$$
$$= -\int_\Omega n(\vec{r})\,(\vec{r}\cdot\nabla)\Big[n(\vec{r}_1)\,u(\vec{r},\vec{r}_1)\Big]\,d^3r_1\,d^3r - 2\int_\Omega \gamma(\vec{r},\vec{r}_1)\,(\vec{r}\cdot\nabla)\,\frac{\delta E_x[\gamma,\gamma^*]}{\delta\gamma(\vec{r},\vec{r}_1)}\,d^3r_1\,d^3r$$
$$-\int_\Omega \gamma(\vec{r},\vec{r}_1)\,(\vec{r}\cdot\nabla)\,v(\vec{r},\vec{r}_1)\,d^3r_1\,d^3r \tag{4.5}$$

Die Symmetriebedingung Gl. (2.2) kann benutzt werden um zu zeigen:

$$\int_\Omega n(\vec{r})(\vec{r}\cdot\nabla)\left[n(\vec{r})' u(\vec{r},\vec{r}')\right] d^3r\, d^3r' = \frac{1}{2}\int_\Omega n(\vec{r})n(\vec{r}')\left[(\vec{r}\cdot\nabla)+(\vec{r}'\cdot\nabla')\right]u(\vec{r},\vec{r}')\, d^3r\, d^3r' \qquad (4.6)$$

Für homogene Wechselwirkungen (siehe Gl. (2.4)) folgt weiter:

$$\int_\Omega n(\vec{r})(\vec{r}\cdot\nabla)\left[n(\vec{r})' u(\vec{r},\vec{r}')\right] d^3r\, d^3r' = h_u \frac{1}{2}\int_\Omega n(\vec{r})n(\vec{r}')u(\vec{r},\vec{r}')\, d^3r\, d^3r' = h_u\, U_{kl.}[n] \qquad (4.7)$$

Diese Beziehung zusammen mit der Identität

$$(\vec{r}\cdot\nabla)\Delta = -2\Delta + \Delta(\vec{r}\cdot\nabla) \qquad (4.8)$$

erlaubt uns Gl. (4.5) wie folgt umzuformen:

$$\begin{aligned}
&2\int_\Omega -\frac{\hbar^2}{2m}\Delta\gamma(\vec{r},\vec{r}')\Big|_{\vec{r}'=\vec{r}}\, d^3r - h_u\frac{1}{2}\int_\Omega n(\vec{r})n(\vec{r}')u(\vec{r},\vec{r}')\, d^3r\, d^3r' \\
&-2\int_\Omega \gamma(\vec{r},\vec{r}')(\vec{r}\cdot\nabla)\frac{\delta E_x[\gamma,\gamma^*]}{\delta\gamma(\vec{r},\vec{r}')}\, d^3r\, d^3r' - \int_\Omega \gamma(\vec{r},\vec{r}')(\vec{r}\cdot\nabla)v(\vec{r},\vec{r}')\, d^3r\, d^3r' \\
&= \int_\Omega -\frac{\hbar^2}{2m}\Delta(\vec{r}\cdot\nabla)\gamma(\vec{r},\vec{r}')\Big|_{\vec{r}'=\vec{r}}\, d^3r + \int_\Omega n(\vec{r}_1)u(\vec{r},\vec{r}_1)(\vec{r}\cdot\nabla)\gamma(\vec{r}',\vec{r})\Big|_{\vec{r}'=\vec{r}}\, d^3r_1\, d^3r \\
&\qquad -\mu_F\int_\Omega(\vec{r}\cdot\nabla)\gamma(\vec{r},\vec{r}')\Big|_{\vec{r}'=\vec{r}}\, d^3r
\end{aligned} \qquad (4.9)$$

Um weitere Umformungen dieser Beziehung durchführen zu können, benötigt man ein zusätzliches Resultat. Zu diesem Zweck ist die Operation $\int_\Omega d^3r'\ \gamma^*(\vec{r}'',\vec{r}')$ auf die Variationsgleichung Gl. (3.31) anzuwenden:

$$\int_\Omega F^*[\gamma,\vec{r}',\vec{r}]\,\gamma^*(\vec{r}'',\vec{r}')\, d^3r' = \mu_F\,\gamma^*(\vec{r}'',\vec{r}) \qquad (4.10)$$

Nach einer Umbenennung der Variablen $\vec{r}''$ in $\vec{r}'$ findet man:

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\Delta\gamma^*(\vec{r}_1'\vec{r}) + \int_\Omega n(\vec{r}_2)\,u(\vec{r}_1\vec{r}_2)\,d\vec{r}_2^{\,3}\,\gamma^*(\vec{r}_1'\vec{r}) + 2\int_\Omega \frac{\delta E_x[\gamma,\gamma^*]}{\delta\gamma^*(\vec{r}_1\vec{r}_2)}\,\gamma^*(\vec{r}_1'\vec{r}_2)\,d\vec{r}_2^{\,3}$$

$$+\int_\Omega v^*(\vec{r}_1\vec{r}_2)\,\gamma^*(\vec{r}_1'\vec{r}_2)\,d\vec{r}_2^{\,3} = \mu_F\,\gamma^*(\vec{r}_1'\vec{r}) \qquad (4.11)$$

Unterwirft man diese Beziehung einer Prozedur, welche in folgenden drei Schritten abläuft:

I. Anwendung des Operators $(\vec{r}'\cdot\nabla')$ auf Gl. (4.11)

II. Wahl des Resultats an der Stelle $\vec{r}'=\vec{r}$

III. Durchführung der Integration $\int_\Omega d^3r$

so ergibt sich, sofern die Hermitezitätsbeziehung $\gamma(\vec{r},\vec{r}') = \gamma^*(\vec{r}',\vec{r})$ benutzt wird:

$$\int_\Omega -\frac{\hbar^2}{2m}\Delta'(\vec{r}\cdot\nabla)\gamma(\vec{r}_1'\vec{r})\Big|_{\vec{r}'=\vec{r}}\,d\vec{r}^{\,3} + \int_\Omega n(\vec{r}_2)\,u(\vec{r}_1\vec{r}_2)\,(\vec{r}\cdot\nabla)\gamma(\vec{r}_1'\vec{r})\Big|_{\vec{r}'=\vec{r}}\,d\vec{r}_2^{\,3}\,d\vec{r}^{\,3}$$

$$+2\int_\Omega \frac{\delta E_x[\gamma,\gamma^*]}{\delta\gamma^*(\vec{r}_1\vec{r}_2)}\,(\vec{r}\cdot\nabla)\gamma^*(\vec{r}_1\vec{r}_2)\,d\vec{r}_2^{\,3}\,d\vec{r}^{\,3} + \int_\Omega v(\vec{r}_1'\vec{r})\,(\vec{r}\cdot\nabla)\gamma(\vec{r}_1'\vec{r})\,d\vec{r}^{\,3}\,d\vec{r}^{\,3\prime}$$

$$= \mu_F\int_\Omega (\vec{r}\cdot\nabla)\gamma(\vec{r}_1'\vec{r})\Big|_{\vec{r}'=\vec{r}}\,d\vec{r}^{\,3} \qquad (4.12)$$

Die Bedeutung dieser Gleichung besteht darin, daß sie es gestattet den Summanden

$$\mu_F\int_\Omega (\vec{r}\cdot\nabla)\gamma(\vec{r}_1'\vec{r})\Big|_{\vec{r}'=\vec{r}}\,d\vec{r}^{\,3}$$

in Gl. (4.9) zu eliminieren. Damit folgt:

$$2\int_\Omega -\frac{\hbar^2}{2m}\Delta\gamma(\vec{r}_1'\vec{r})\Big|_{\vec{r}'=\vec{r}}\,d\vec{r}^{\,3} - h_u\,\frac{1}{2}\int_\Omega n(\vec{r})\,n(\vec{r}')\,u(\vec{r}_1\vec{r}')\,d\vec{r}^{\,3}\,d\vec{r}^{\,3\prime}$$

$$2\int_\Omega\Big[\gamma(\vec{r}_1\vec{r}')(\vec{r}\cdot\nabla)\frac{\delta E_x[\gamma,\gamma^*]}{\delta\gamma(\vec{r}_1\vec{r}')} - \frac{\delta E_x[\gamma,\gamma^*]}{\delta\gamma^*(\vec{r}_1\vec{r}')}(\vec{r}\cdot\nabla)\gamma^*(\vec{r}_1\vec{r}')\Big]\,d\vec{r}^{\,3}\,d\vec{r}^{\,3\prime}$$

$$-\int_\Omega \gamma(\vec{r}_1\vec{r}')(\vec{r}\cdot\nabla)v(\vec{r}_1\vec{r}')\,d\vec{r}^{\,3}\,d\vec{r}^{\,3\prime} + \int_\Omega v(\vec{r}_1'\vec{r})\,(\vec{r}\cdot\nabla)\gamma(\vec{r}_1'\vec{r})\,d\vec{r}^{\,3}\,d\vec{r}^{\,3\prime}$$

$$= \frac{\hbar^2}{2m}\int_\Omega\Big[\Delta'(\vec{r}\cdot\nabla) - \Delta(\vec{r}\cdot\nabla)\Big]\gamma(\vec{r}_1'\vec{r})\Big|_{\vec{r}'=\vec{r}}\,d\vec{r}^{\,3} \qquad (4.13)$$

Die rechte Seite dieser Beziehung kann mit dem Druckterm in Gl. (4.2) identifiziert werden. Um dies einzusehen, verwenden wir den eineindeutigen Zusammenhang zwischen der Grundzustandsdichtematrix $\gamma(\vec{r},\vec{r}')$ und der zugehörigen N-Teilchen-Wellenfunktion $\psi(\vec{r}_1,\ldots,\vec{r}_N)$, so daß die rechte Seite für einen Augenblick mit Hilfe der Wellenfunktion angeschrieben werden kann. Dieser Ausdruck kann schließlich, gestützt auf die 2. Greensche Formel, als das Oberflächenintegral der Gl. (4.2) formuliert werden:

$$
\begin{aligned}
&\frac{\hbar^2}{2m}\int_\Omega \Big[\Delta'(\vec{r}\cdot\nabla)+\Delta(\vec{r}\cdot\nabla)\Big]\gamma(\vec{r}_1',\vec{r})\Big|_{\vec{r}'=\vec{r}}\,d^3r \\
&=\frac{\hbar^2}{2m}\int_\Omega\Big[(\Delta_K\psi^*)(\vec{r}_K\cdot\nabla_K)\psi-\psi^*\Delta_K(\vec{r}_K\cdot\nabla_K)\psi\Big]\,dr^{3N} \\
&=\frac{\hbar^2}{2m}\sum_{K=1}^{N}\iint_{\Omega\ S(\Omega)}\Big[(\nabla_K\psi^*)(\vec{r}_K\cdot\nabla_K)\psi-\psi^*\nabla_K(\vec{r}_K\cdot\nabla_K)\psi\Big]\,dr^{3(N-1)}\,d\vec{S}_K \\
&=\frac{\hbar^2}{2m}\oint_{S(\Omega)}\Big[\nabla'(\vec{r}\cdot\nabla)\gamma(\vec{r}_1',\vec{r})-\nabla(\vec{r}\cdot\nabla)\gamma(\vec{r}_1',\vec{r})\Big]\Big|_{\vec{r}'=\vec{r}}\,d\vec{S} \\
&=\mathcal{B}=3\Omega P(\Omega)
\end{aligned}
\tag{4.14}
$$

Damit geht Gl. (4.13) in das Virial-Theorem im Dichtematrix-Formalismus über, welches folglich von der Gestalt ist:

$$
\begin{aligned}
&2T[\gamma]-h_u\frac{1}{2}\int_\Omega n(\vec{r})\,n(\vec{r}')\,u(\vec{r}_1',\vec{r}')\,d^3r\,d^3r' \\
&-2\int_\Omega\Big[\gamma(\vec{r}_1',\vec{r}')(\vec{r}\cdot\nabla)\frac{\delta E_x[\gamma,\gamma^*]}{\delta\gamma(\vec{r}_1',\vec{r}')}-\frac{\delta E_x[\gamma,\gamma^*]}{\delta\gamma^*(\vec{r}_1',\vec{r}')}(\vec{r}\cdot\nabla)\gamma^*(\vec{r}_1',\vec{r}')\Big]\,d^3r\,d^3r' \\
&-\int_\Omega\gamma(\vec{r}_1',\vec{r}')(\vec{r}\cdot\nabla)v(\vec{r}_1',\vec{r}')\,d^3r\,d^3r'+\int_\Omega v(\vec{r}_1',\vec{r})(\vec{r}\cdot\nabla)\gamma(\vec{r}_1',\vec{r})\,d^3r\,d^3r' \\
&=3\Omega P(\Omega)
\end{aligned}
\tag{4.15}
$$

Der Vergleich dieser Beziehung mit dem allgemeinen Virial-Theorem Gl. (4.1) resultiert in der fundamentalen Funktionalgleichung für $E_x[\gamma,\gamma^*]$

$$4_u E_x[\gamma,\gamma^*] - 2\int\left[\gamma(\vec{r}_1\vec{r}')(\vec{r}\cdot\nabla)\frac{\delta E_x[\gamma,\gamma^*]}{\delta\gamma(\vec{r}_1\vec{r}')} - \frac{\delta E_x[\gamma,\gamma^*]}{\delta\gamma^*(\vec{r}_1\vec{r}')}(\vec{r}\cdot\nabla)\gamma^*(\vec{r}_1\vec{r}')\right]d^3r\,d^3r' = 0 \qquad (4.16)$$

Die beiden Versionen des Virial-Theorems Gl. (4.1) bzw. (4.15) sind mindestens für alle v-repräsentierbaren Dichtematrizen $\gamma(\vec{r},\vec{r}') \in R_{nl}$ erfüllt. Folglich muß die Funktionalgleichung für $E_x[\gamma,\gamma^*]$ Gl. (4.16), zumal sie vom äußeren Potential v nicht explizit abhängt, wenigstens für alle v-repräsentierbaren Dichtematrizen $\gamma(\vec{r},\vec{r}')$ befriedigt sein. Die Menge R_{nl} der v-repräsentierbaren Dichtematrizen $\gamma(\vec{r},\vec{r}')$ ist sowohl der Definitionsbereich des Funktionals $E_x[\gamma,\gamma^*]$ als auch der Gültigkeitsbereich der Funktionalgleichung Gl. (4.16). Wir sehen deshalb in der Funktionalgleichung eine Bestimmungsgleichung für die prinzipielle funktionale Struktur von $E_x[\gamma,\gamma^*]$, die zumindest auf die Menge R_{nl} gilt.
Ob der Definitionsbereich des Funktionals $E_x[\gamma,\gamma^*]$ und damit der Gültigkeitsbereich sowohl der Virial-Theoreme Gl. (4.1) bzw. (4.15) als auch der Funktionalgleichung Gl. (4.16) über die Menge R_{nl} der v-repräsentierbaren Dichtematrizen hinaus ausgedehnt werden kann, ist nicht bekannt.

Diese Schwierigkeit läßt sich z.B. dann beheben, wenn man sich auf die verallgemeinerte HK-Annahme stützt. Danach sollte es möglich sein, zu jeder den Bedingungen des Coleman-Theorems genügenden Dichtematrix $\gamma(\vec{r},\vec{r}') \in M$ ein nicht-lokales $(v(\vec{r},\vec{r}'))$ äußeres Potential zu finden, so daß der Grundzustand des entsprechenden Hamilton-Operators wieder auf die Dichtematrix $\gamma(\vec{r},\vec{r}')$ führt. Ausgehend von dieser Annahme sind beide Versionen des Virial-Theorems Gl. (4.1), (4.15) für alle $\gamma(\vec{r},\vec{r}') \in M$ erfüllt. Folglich muß auch die Funktionalgleichung für $E_x[\gamma,\gamma^*]$ Gl. (4.16) für alle Dichtematrizen 1. Ordnung $\gamma(\vec{r},\vec{r}') \in M$ aus der Menge M befriedigt sein.
Anhand der Funktionalgleichung Gl. (4.16) ist zu ersehen, daß

ihre Lösungen dadurch von der Art der Zweiteilchenwechselwirkung $u(\vec{r},\vec{r}')$ beeinflußt werden, daß die Struktur der Funktionalgleichung selbst vom Homogenitätsgrad der Zweiteilchenwechselwirkung abhängt. Bei nicht-homogenen Zweiteilchenwechselwirkungen tritt anstelle des Homogenitätsgrades h_u die Wechselwirkung $u(\vec{r},\vec{r}')$ selbst in Erscheinung (siehe §14).

Zur weiteren Diskussion der Funktionalgleichung für $E_x[\gamma,\gamma^*]$ auf der Basis der Dichtematrix sei auf §11 verwiesen. Unser Augenmerk sei nun auf die Austauschenergie $E_x[n]$ als Funktional der Dichte $n(\vec{r})$ und nicht der Dichtematrix $\gamma(\vec{r},\vec{r}')$ gerichtet. Entsprechend der in §3 geführten Diskussion des HK-Theorems und dessen Erweiterung durch Gilbert kann die Dichte $n(\vec{r})$ nur dann als zentrale Variable verwendet werden, wenn man sich auf lokale äußere Potentiale $v(\vec{r})$ beschränkt und nicht-lokale Potentiale $v(\vec{r},\vec{r}')$ explizit ausschließt. Lediglich für lokale Potentiale $v(\vec{r})$ kann die Grundzustandsenergie als Funktional der Dichte $n(\vec{r})$ dargestellt werden. Selbstverständlich haben die Funktionale $E_x[\gamma,\gamma^*]$ und $E_x[n]$, die physikalisch dieselbe Größe repräsentieren, unterschiedliche funktionale Struktur. Um aus der Funktionalgleichung für $E_x[\gamma,\gamma^*]$ eine entsprechende Beziehung für $E_x[n]$ herzuleiten, wird Gl. (4.16) zunächst auf eine "symmetrische" Form gebracht:

$$h_u E_x[\gamma,\gamma^*] - \int_\Omega \Big[\gamma(\vec{r},\vec{r}')(\vec{r}\cdot\nabla)\frac{\delta E_x[\gamma,\gamma^*]}{\delta\gamma(\vec{r},\vec{r}')} + \gamma^*(\vec{r},\vec{r}')(\vec{r}'\cdot\nabla')\frac{\delta E_x[\gamma,\gamma^*]}{\delta\gamma^*(\vec{r},\vec{r}')}$$

$$- \frac{\delta E_x[\gamma,\gamma^*]}{\delta\gamma^*(\vec{r},\vec{r}')}(\vec{r}\cdot\nabla)\gamma^*(\vec{r},\vec{r}') - \frac{\delta E_x[\gamma,\gamma^*]}{\delta\gamma(\vec{r},\vec{r}')}(\vec{r}'\cdot\nabla')\gamma(\vec{r},\vec{r}')\Big] d^3r\, d^3r' = 0 \qquad (4.17)$$

Durch eine partielle Integration wird hieraus:

$$h_u E_x[\gamma,\gamma^*] + \int_\Omega \frac{\delta E_x[\gamma,\gamma^*]}{\delta\gamma(\vec{r},\vec{r}')}\Big[3\gamma(\vec{r},\vec{r}') + (\vec{r}\cdot\nabla)\gamma(\vec{r},\vec{r}')\Big] d^3r\, d^3r'$$

$$- \oint_{S(\Omega)}\oint_\Omega \frac{\delta E_x[\gamma,\gamma^*]}{\delta\gamma(\vec{r},\vec{r}')}\gamma(\vec{r},\vec{r}')\vec{r}\cdot d\vec{S}\, d^3r' + \int_\Omega \frac{\delta E_x[\gamma,\gamma^*]}{\delta\gamma^*(\vec{r},\vec{r}')}\Big[3\gamma^*(\vec{r},\vec{r}') + (\vec{r}'\cdot\nabla')\gamma^*(\vec{r},\vec{r}')\Big] d^3r\, d^3r'$$

$$- \oint_{S(\Omega)}\oint_\Omega \frac{\delta E_x[\gamma,\gamma^*]}{\delta\gamma^*(\vec{r},\vec{r}')}\gamma^*(\vec{r},\vec{r}')\vec{r}'\cdot d\vec{S}'\, d^3r + \int_\Omega \Big[\frac{\delta E_x[\gamma,\gamma^*]}{\delta\gamma^*(\vec{r},\vec{r}')}(\vec{r}\cdot\nabla)\gamma^*(\vec{r},\vec{r}')$$

$$+ \frac{\delta E_x[\gamma,\gamma^*]}{\delta\gamma(\vec{r},\vec{r}')}(\vec{r}'\cdot\nabla')\gamma(\vec{r},\vec{r}')\Big] d^3r\, d^3r' = 0 \qquad (4.18)$$

Unsere Absicht ist es die Funktionalableitungen $\frac{\delta E_x[\gamma,\gamma^*]}{\delta\gamma(\vec{r},\vec{r}')}$, $\frac{\delta E_x[\gamma,\gamma^*]}{\delta\gamma^*(\vec{r},\vec{r}')}$ mit Hilfe der Funktionalableitung $\frac{\delta E_x[n]}{\delta n(\vec{r})}$ darzustellen. Die Austauschenergie kann nicht nur durch die Dichtematrix als $E_x[\gamma,\gamma^*]$ sondern auch mit Hilfe eines anderen Funktionals durch die Dichte als $E_x[n]$ erfaßt werden. Da man die Dichte als Funktional der Dichtematrix verstehen kann

$$n(\vec{r}) = \frac{1}{2}\int\left[\gamma(\vec{r}_1,\vec{r}_2)+\gamma^*(\vec{r}_1,\vec{r}_2)\right]\delta(\vec{r}_1-\vec{r}_2)\,d^3r_2 \tag{4.19}$$

(was nur eine andere Schreibweise von $n(\vec{r}) = \gamma(\vec{r},\vec{r})$ darstellt), ergibt sich folgende Verkettung der Funktionale

$$E_x[\gamma,\gamma^*] = E_x[\,n(\vec{r}_1[\gamma,\gamma^*])\,] =: E_x[n] \tag{4.20}$$

Damit haben wir $E_x[n]$ in impliziter Weise definiert.

Als Funktionalableitungen findet man aufgrund der letzten beiden Gleichungen:

$$\frac{\delta E_x[\gamma,\gamma^*]}{\delta\gamma(\vec{r},\vec{r}')} = \frac{1}{2}\,\frac{\delta E_x[n]}{\delta n(\vec{r})}\,\delta(\vec{r}-\vec{r}'),\quad \frac{\delta E_x[\gamma,\gamma^*]}{\delta\gamma^*(\vec{r},\vec{r}')} = \frac{1}{2}\,\frac{\delta E_x[n]}{\delta n(\vec{r})}\,\delta(\vec{r}-\vec{r}') \tag{4.21}$$

Zur Auswertung dieser beiden Funktionalableitungen wurde die Kettenregel für Funktionalableitung verwendet. Sind F_1 und F_2 zwei verkettete Funktionale abhängig von einer Funktion $f(\vec{r})$, d.h.

$$F_1[f] = F_1[\,F_2(\vec{r}_1[f])\,] \tag{4.22}$$

dann lautet die Kettenregel für Funktionalableitungen:

$$\frac{\delta F_1[f]}{\delta f(\vec{r}')} = \int \frac{\delta F_1[\,F_2(\vec{r}_1[f])\,]}{\delta F_2(\vec{r}''_1[f])}\;\frac{\delta F_2(\vec{r}''_1[f])}{\delta f(\vec{r}')}\,d^3r'' \tag{4.23}$$

Wir werden mehrfach auf diese Regel Bezug nehmen.

Durch Einsetzen der Gl. (4.21) in die Beziehung Gl. (4.18) folgt:

$$h_u E_x[n] + \int_\Omega \frac{\delta E_x[n]}{\delta n(\vec{r})} 3n(\vec{r})\, d\vec{r}^3 - \oint_{S(\Omega)} \frac{\delta E_x[n]}{\delta n(\vec{r})} n(\vec{r})\, \vec{r}\cdot d\vec{S}$$
$$+ \frac{1}{2}\int_\Omega \frac{\delta E_x[n]}{\delta n(\vec{r})} \delta(\vec{r}-\vec{r}') \left[(\vec{r}\cdot\nabla)+(\vec{r}'\cdot\nabla')\right]\left[\gamma(\vec{r},\vec{r}')+\gamma^*(\vec{r},\vec{r}')\right] d\vec{r}^3 d\vec{r}'^3$$
$$= 0 \qquad (4.24)$$

Um auch den letzten Summanden ausschließlich mittels der Dichte wiedergeben zu können, ist zwischenzeitlich der eineindeutige Zusammenhang zwischen der Dichtematrix und der Wellenfunktion des Grundzustands zu verwenden. Man wird geführt auf:

$$\frac{1}{2}\int_\Omega \delta(\vec{r}-\vec{r}')\left[(\vec{r}\cdot\nabla)+(\vec{r}'\cdot\nabla')\right]\left[\gamma(\vec{r},\vec{r}')+\gamma^*(\vec{r},\vec{r}')\right] d\vec{r}'^3$$
$$= \frac{1}{2} N \int_\Omega \delta(\vec{r}-\vec{r}') \Big\{ \left[(\vec{r}\cdot\nabla)\Psi^*(\vec{r},\vec{r}_2,\dots,\vec{r}_N)\right]\Psi(\vec{r}',\vec{r}_2,\dots,\vec{r}_N) + \Psi^*(\vec{r},\vec{r}_2,\dots,\vec{r}_N)(\vec{r}'\cdot\nabla')\Psi(\vec{r}',\vec{r}_2,\dots,\vec{r}_N)$$
$$+ \left[(\vec{r}\cdot\nabla)\Psi(\vec{r},\vec{r}_2,\dots,\vec{r}_N)\right]\Psi^*(\vec{r}',\vec{r}_2,\dots,\vec{r}_N) + \Psi(\vec{r},\vec{r}_2,\dots,\vec{r}_N)(\vec{r}'\cdot\nabla')\Psi^*(\vec{r}',\vec{r}_2,\dots,\vec{r}_N) \Big\} d\vec{r}^3 d\vec{r}_2^3 \cdots d\vec{r}_N^3$$

$$= (\vec{r}\cdot\nabla) n(\vec{r}) \qquad (4.25)$$

Die Verwendung dieser Gl. (4.25) gestattet Gl. (4.24) vollständig mit Hilfe der Dichte $n(\vec{r})$ anzugeben:

$$h_u E_x[n] + \int_\Omega \frac{\delta E_x[n]}{\delta n(\vec{r})} \left[3n(\vec{r}) + (\vec{r}\cdot\nabla) n(\vec{r})\right] d\vec{r}^3 - \oint_{S(\Omega)} \frac{\delta E_x[n]}{\delta n(\vec{r})} n(\vec{r})\, \vec{r}\cdot d\vec{S} = 0 \qquad (4.26)$$

Eine partielle Integration liefert die angepeilte universelle Funktionalgleichung für das Austauschenergiefunktional $E_x[n]$ auf der Grundlage der Dichte $n(\vec{r})$:

$$h_u E_x[n] - \int_\Omega n(\vec{r})\,(\vec{r}\cdot\nabla)\, \frac{\delta E_x[n]}{\delta n(\vec{r})}\, d\vec{r}^3 = 0 \qquad (4.27)$$

Auch für diese Funktionalgleichung für $E_x[n]$ gilt sinngemäß das bereits im Zusammenhang mit Gl. (4.16) Gesagte.
Die Funktionalgleichung ist explizit nicht abhängig von (lokalen)

äußeren Potential $V(\vec{r})$ und sie hat Gültigkeit mindestens für alle v-repräsentierbaren Dichten $n(\vec{r}) \in P$. Um Gl. (4.27) als Bestimmungsgleichung für die funktionale Struktur von $E_x[n]$ interpretieren zu können, ist es notwendig, daß die Funktionalgleichung auf ganz P garantiert ist.

Gestützt auf die HK-Annahme (zu jeder Dichte $n(\vec{r}) \in C^1(\mathbb{R}^3)$ mit $\int n(\vec{r})\, d^3r = N$ existiert ein (lokales) äußeres Potential $v(\vec{r})$, das seinerseits $n(\vec{r})$ als Grundzustandsdichte generiert) läßt sich der Gültigkeitsbereich der Funktionalgleichung für $E_x[n]$ auf $C^1(\mathbb{R}^3) \supseteq P$ ausdehnen.
Neben dieser Eigenschaft ist noch die Abhängigkeit der Funktionalgleichung vom Typ der Zweiteilchenwechselwirkung über deren Homogenitätsgrad zu bemerken.

Verschwindet bei endlichen Systemen die Dichte $n(\vec{r})$ im Unendlichen schnell genug so kann die Funktionalgleichung durch partielle Integration auch dargestellt werden (siehe Gl. (4.26)) als:

$$h_u E_x[n] + \int \frac{\delta E_x[n]}{\delta n(\vec{r})} (\vec{r}\cdot\nabla) n(\vec{r})\, d^3r + \int 3 n(\vec{r}) \frac{\delta E_x[n]}{\delta n(\vec{r})}\, d^3r = 0 \qquad (4.28)$$

Weil die Funktionalgleichung Gl. (4.27) auch für unendlich ausgedehnte Systeme erfüllt ist, handelt es sich bei dieser Relation um die allgemeine Beziehung. Dagegen stellt die partiell integrierte Form Gl. (4.28) nur einen Sonderfall dar.
Für solche Dichten $n(\vec{r})$ läßt sich nun zeigen, daß Funktionale $E_x[n]$, welche der Skalenbeziehung

$$\lambda^{-h_u} E_x[n(\vec{r})] = E_x[\lambda^3 n(\lambda\vec{r})] \qquad \lambda > 0, \text{ beliebig} \qquad (4.29)$$

genügen, auch die Funktionalgleichung Gl. (4.28) erfüllen.
Dazu differenziert man Gl. (4.29) nach λ und beachtet die Kettenregel für Funktionalableitungen:

$$(-h_u)\, \lambda^{-(h_u+1)} E_x[n(\vec{r})] = \int \frac{\delta E_x[\lambda^3 n(\lambda\vec{r})]}{\delta(\lambda^3 n(\lambda\vec{r}))} * \qquad (4.30)$$

$$* \left[3\lambda^2 n(\lambda\vec{r}) + \lambda^3 (\vec{r}\cdot\nabla_{\lambda\vec{r}})\, n(\lambda\vec{r}) \right] d^3r$$

Setzt man nun den Skalierungsparameter $\lambda = 1$, dann ergibt sich die Funktionalgleichung Gl. (4.28).

Darüber hinaus läßt sich ein Zusammenhang zwischen Funktionalgleichung und gewissen Charakteristikengleichungen herstellen. Dazu ordnet man der Funktionalgleichung Gl. (4.28) die Charakteristikengleichungen zu [34]:

$$\frac{dE_x}{dt} = -h_u E_x \tag{4.31}$$

$$\frac{d\,n(\vec{r},t)}{dt} = 3\,n(\vec{r},t) + (\vec{r}\cdot\nabla)\,n(\vec{r},t) \tag{4.32}$$

Die Lösung der partiellen Differentialgleichung Gl. (4.32) läßt sich mit Hilfe des zugehörigen charakteristischen Differentialgleichungssystems

$$\frac{dt(s)}{ds} = 1 \quad , \quad \frac{d\vec{r}(s)}{ds} = -\vec{r}(s) \quad , \quad \frac{dn(s)}{ds} = 3\,n(s) \tag{4.33}$$

finden. Mit den Anfangswerten $t_o = 0$, $\vec{r}_o$ und der Anfangshyperfläche $n(\vec{r}_o)$ für $t_o = 0$, $\vec{r}_o$ lauten die Charakteristiken:

$$t = s \quad , \quad \vec{r} = \vec{r}_o\, e^{-t} \quad , \quad n(\vec{r},t) = n(\vec{r}_o)\, e^{3t} \tag{4.34}$$

und daher

$$n(\vec{r},t) = n(\vec{r}\,e^{t})\, e^{3t} \tag{4.35}$$

Die charakteristischen Grundkurven $\vec{r} = \vec{r}_o\, e^{-t}$, welche den ganzen Raum ausfüllen, sind dabei auf den Nullpunkt gerichtete Halbstrahlen. Dann ergibt sich als Lösung von Gl. (4.31) mit der beliebigen Anfangshyperfläche $E_x[n(\vec{r}_o)]$ für $n(\vec{r}_o)$ und $t = 0$:

$$E_x[n(\vec{r},t)] = e^{-h_u t}\, E_x[n(\vec{r}_o)]$$

d.h.

$$E_x[n(\vec{r}_o)] = (e^{t})^{h_u} E_x[e^{3t}\, n(\vec{r}\,e^{t})] \tag{4.36}$$

die Skalenbeziehung mit dem Skalenparameter $\lambda = e^t$.
Entlang jeder charakteristischen Grundkurve erfüllt E_x die partiell integrierte Funktionalgleichung:

$$E_x[n(\vec{r},t)] = \frac{dE_x[n]}{dt} = \int \frac{\delta E_x[n]}{\delta n(\vec{r},t)} \frac{dn(\vec{r},t)}{dt} d^3r$$

$$= \int \frac{\delta E_x[n]}{\delta n(\vec{r},t)} \left[3n(\vec{r},t) + (\vec{r}\cdot\nabla) n(\vec{r},t) \right] d^3r \qquad (4.37)$$

Wir werden im weiteren den Begriff Funktionalgleichung immer dann verwenden, wenn ein Funktional und seine Funktionalableitung in Form einer Gleichung miteinander in Beziehung gebracht werden.
Eine ähnliche Konzeption, durch Vergleich der beiden Versionen des Virial-Theorems Gl. (4.1) und (4.15) zu einer Aussage über die Austauschenergie $E_x[n]$ und über die Korrelationsenergie $E_c[n]$ vorzustoßen, verfolgten auch Averill und Painter [27]. Weil diese beiden Autoren die üblichen, nicht präzisen Definitionen für $E_x[n]$ und $E_c[n]$ verwenden, sind sie nicht in der Lage, bis zur entscheidenden Funktionalgleichung für $E_x[n]$ Gl. (4.27) vorzudringen. Um eine Funktionalgleichung für $E_x[n]$ allein ableiten zu können, ist es überaus bedeutsam, die Austauschenergie nach Gl. (3.14) zu definieren.

In den folgenden Paragraphen werden wir Lösungen der Funktionalgleichung vorstellen. Sie kommen ausschließlich dadurch zustande, daß man mit gewissen Ansätzen für E_x in die Funktionalgleichung eingeht und diese hierauf auswertet.

5. Lösungen der Funktionalgleichung für $E_x[n]$ bei homogener Zweiteilchenwechselwirkung

I.

Im ersten und einfachsten Fall setzt man die Austauschenergie $E_x[n]$ an als:

$$E_x[n] = \int f(n(\vec{r}))\, d^3r \tag{5.1}$$

Bei diesem Ansatz ist die Austauschenergiedichte am Ort $\vec{r}$ ausschließlich bestimmt durch den Wert der Teilchendichte am selben Ort (lokale Dichte Approximation). Dieser Ansatz umfaßt alle lokalen Ansätze, etwa nach Gl. (1.5), auf die schon eingangs hingewiesen wurde.

Um die grundlegende Funktionalgleichung Gl. (4.27) bzw. (4.28) mit obigem Ansatz lösen zu können, werden wir annehmen, daß die Teilchendichte $n(\vec{r})$ im Unendlichen hinreichend schnell verschwindet. Diese Annahme wird zur Folge haben, daß verschiedene Oberflächenintegrale wegfallen.

Der lokale Ansatz für die Austauschenergie Gl. (5.1) führt auf die Funktionalableitung:

$$\frac{\delta E_x[n]}{\delta n(\vec{r})} = \frac{df(n(\vec{r}))}{dn(\vec{r})} \tag{5.2}$$

Wir setzen dies in die Funktionalgleichung Gl. (4.28) ein mit dem Resultat:

$$\int \left[h_u f(n(\vec{r})) + \frac{df(n(\vec{r}))}{dn(\vec{r})} (\vec{r}\cdot\nabla) n(\vec{r}) + 3n(\vec{r}) \frac{df(n(\vec{r}))}{dn(\vec{r})} \right] d^3r = 0 \tag{5.3}$$

Aus Plausibilitätsgründen muß auch $f(n(\vec{r}))$ im Unendlichen verschwinden, wenn dies für $n(\vec{r})$ der Fall ist. Dann gilt mit partieller Integration:

$$\int \frac{df(n(\vec{r}))}{dn(\vec{r})} (\vec{r}\cdot\nabla) n(\vec{r})\, d^3r = \int (\vec{r}\cdot\nabla) f(n(\vec{r}))\, d^3r = -3 \int f(n(\vec{r}))\, d^3r \tag{5.4}$$

Schließlich kann man Gl. (5.3) darstellen als:

$$\int \left[\frac{h_u - 3}{3} f(n(\vec{r})) + n(\vec{r}) \frac{df(n(\vec{r}))}{dn(\vec{r})} \right] d^3r = 0 \qquad (5.5)$$

Es ist möglich, von der integralen Beziehung Gl. (5.5) zur lokalen Beziehung zu gelangen:

$$\frac{h_u - 3}{3} f(n(\vec{r})) + n(\vec{r}) \frac{df(n(\vec{r}))}{dn(\vec{r})} + \nabla \cdot \vec{g}(n(\vec{r})) = 0 \qquad (5.6)$$

Die willkürliche Funktion g darf von keiner anderen Variablen als $n(\vec{r})$ abhängen. Andere Argumente in g widersprächen unserem Ansatz Gl. (5.1). Gl. (5.6) läßt sich umformen:

$$\frac{h_u - 3}{3} f(n(\vec{r})) + n(\vec{r}) \frac{df(n(\vec{r}))}{dn(\vec{r})} + \frac{d\vec{g}(n(\vec{r}))}{dn(\vec{r})} \cdot \nabla n(\vec{r}) = 0 \qquad (5.7)$$

Wegen unseres Ansatzes Gl. (5.1) für $E_x[n]$ darf die Austauschenergie nicht von $\nabla n(\vec{r})$ abhängen; dies hat zur Folge:

$$\nabla \cdot \vec{g}(n(\vec{r})) = 0 \qquad (5.8)$$

und Gl. (5.7) geht über in

$$n(\vec{r}) \frac{df(n(\vec{r}))}{dn(\vec{r})} + \frac{h_u - 3}{3} f(n(\vec{r})) = 0 \qquad (5.9)$$

Wir lösen die gewöhnliche Differentialgleichung Gl. (5.9) und erhalten damit für $E_x[n]$:

$$E_x[n] = c \int n^{\frac{3-h_u}{3}}(\vec{r})\, d^3r \qquad c = konst. \qquad (5.10)$$

Da die Funktionalgleichung Gl. (4.27) bzw. (4.28) linear in $E_x[n]$ ist, kann eine multiplikative Konstante c nicht aus ihr bestimmt werden.

Im Spezialfall der Coulombwechselwirkung Gl. (2.5) erhalten wir:

$$E_x[n] = c \int n^{\frac{4}{3}}(\vec{r})\, d^3r \qquad (5.11)$$

d.h. das von der Theorie des homogenen Elektronengases her bekannte 4/3-Gesetz.

Als wesentliches Ergebnis halten wir fest, daß im Rahmen der lokalen Dichte Approximation und bei endlichen Systemen nur die Lösung Gl. (5.10) bzw. (5.11) für $E_x[n]$ möglich ist. Macht man von der einzigen verbliebenen Freiheit Gebrauch, die Konstante c dem jeweiligen Problem anzupassen, so ist man bei Slaters Xα-Methode angelangt.

II.

Als zweiter Lösungsansatz für $E_x[n]$ sei eine nicht-lokale Verallgemeinerung des Ansatzes Gl. (5.1) gewählt, d.h.:

$$E_x[n] = -\frac{1}{2}\int n(\vec{r})\, n(\vec{r}')\, f\left(n(\vec{r}), n(\vec{r}'), u(\vec{r},\vec{r}')\right) d^3r\, d^3r' \qquad (5.12)$$

Im Rahmen dieses Ansatzes beeinflussen sich die Dichten $n(\vec{r})$ und $n(\vec{r}')$ nach Maßgabe der Zweiteilchenwechselwirkung $u(\vec{r},\vec{r}')$. Im Anhang B gehen wir mit dem Ansatz Gl. (5.12) in die Funktionalgleichung Gl. (4.27) ein. Das Verschwinden der Dichte im Unendlichen vorausgesetzt, erhalten wir die folgende Gestalt für $E_x[n]$:

$$E_x[n] = -\frac{1}{2}\int n(\vec{r})\, n(\vec{r}')\, u(\vec{r},\vec{r}')\, g\left(n^{\frac{1}{3}}(\vec{r})\, u^{\frac{1}{h_u}}(\vec{r},\vec{r}'), n^{\frac{1}{3}}(\vec{r}')\, u^{\frac{1}{h_u}}(\vec{r},\vec{r}')\right) d^3r\, d^3r' \qquad (5.13)$$

mit einer beliebigen Funktion g.

Als spinabhängige Verallgemeinerung von Gl. (5.13) ergibt sich:

(5.14)

$$E_x[n] = -\frac{1}{2}\sum_{s,s'}\int n_s(\vec{r})\, n_{s'}(\vec{r}')\, u(\vec{r},\vec{r}')\, g_{ss'}\left(n_s^{\frac{1}{3}}(\vec{r})\, u^{\frac{1}{h_u}}(\vec{r},\vec{r}'), n_{s'}^{\frac{1}{3}}(\vec{r}')\, u^{\frac{1}{h_u}}(\vec{r},\vec{r}')\right) d^3r\, d^3r'$$

dabei ist s die Spin-Quantenzahl und $n_s(\vec{r})$ die Spin-Dichte.

Bevor das Ergebnis nach Gl. (5.14) weiter diskutiert wird, soll kurz auf die Darstellungsmöglichkeit der Austauschenergie E_x durch die sogenannten Korrelationsfaktoren eingegangen werden [28]. Wir wählen dabei nicht die ursprüngliche Formulierung

von McWeeny [28], sondern die von Fritsche und Gollisch [29].

Die Methode der Korrelationsfaktoren erlaubt, den "diagonalen" Anteil $\Gamma(\vec{r}s, \vec{r}'s'|\vec{r}s, \vec{r}'s')$ der Dichtematrix 2. Ordnung (jetzt in spinabhängiger Formulierung) darzustellen als:

$$\Gamma(\vec{r}_s,\vec{r}'_{s'}|\vec{r}_s,\vec{r}'_{s'}) =: \frac{1}{2}\left[n_s(\vec{r})\,n_{s'}(\vec{r}') - n_s(\vec{r})\,n_{s'}(\vec{r}')\,f_{ss'}(\vec{r},\vec{r}')\right] \tag{5.15}$$

Die von der Dichtematrix 2. Ordnung erfaßten Vielteilcheneffekte werden nun von den Korrelationsfaktoren $f_{ss'}(\vec{r},\vec{r}')$ beschrieben. Entsprechend kompliziert kann der Zusammenhang zwischen $f_{ss'}(\vec{r},\vec{r}')$ und den Dichten n_s und $n_{s'}$ sein.

Mit der Darstellung der Dichtematrix 2. Ordnung nach Gl. (5.15) läßt sich die gesamte innere Wechselwirkung nach Gl. (3.13) auf die Form bringen:

$$U[n] := \langle\Psi|U\Psi\rangle = \sum_{s,s'}\int\Gamma(\vec{r}_s,\vec{r}'_{s'}|\vec{r}_s,\vec{r}'_{s'})\,u(\vec{r},\vec{r}')\,d^3r\,d^3r' \tag{5.16}$$

$$= \sum_{s,s'}\frac{1}{2}\int n_s(\vec{r})\,n_{s'}(\vec{r}')\,u(\vec{r},\vec{r}')\,d^3r\,d^3r' - \sum_{s,s'}\frac{1}{2}\int n_s(\vec{r})\,n_{s'}(\vec{r}')\,u(\vec{r},\vec{r}')\,f_{ss'}(\vec{r},\vec{r}')\,d^3r\,d^3r'$$

Vergleicht man Gl. (5.16) mit unserer Definition der Austauschenergie $E_x[n]$ nach Gl. (3.14), so findet man, daß sich die Austauschenergie $E_x[n]$ mittels der Korrelationsfaktoren ausdrücken läßt als:

$$E_x[n] = -\sum_{s,s'}\frac{1}{2}\int n_s(\vec{r})\,n_{s'}(\vec{r}')\,u(\vec{r},\vec{r}')\,f_{ss'}(\vec{r},\vec{r}')\,d^3r\,d^3r' \tag{5.17}$$

Über die Korrelationsfaktoren $f_{ss'}(\vec{r},\vec{r}')$ sind lediglich die folgenden allgemeinen Beziehungen bekannt:

I. $f_{ss'}(\vec{r},\vec{r}')$ erfüllt die sogenannte Summenregel

$$\int n_s(\vec{r}')\,f_{ss'}(\vec{r},\vec{r}')\,d^3r' = \delta_{ss'} \tag{5.18}$$

II. $f_{ss'}(\vec{r},\vec{r}')$ erfüllt die Symmetriebedingung

$$f_{ss'}(\vec{r},\vec{r}') = f_{s's}(\vec{r}',\vec{r}) \tag{5.19}$$

III. Zwei beliebig weit auseinanderliegende Aufpunkte $\vec{r}$ und $\vec{r}'$ sind nicht mehr miteinander korreliert:

$$f_{ss'}(\vec{r},\vec{r}') \longrightarrow \delta_{ss'}\frac{1}{N_s} \qquad \text{für } |\vec{r}-\vec{r}'| \longrightarrow \infty \tag{5.20}$$

wobei $N_s = \int n_s(\vec{r})\,d^3r$ die Zahl der Teilchen mit Spin s ist.

IV. Das Pauli-Prinzip erzwingt

$$f_{ss}(\vec{r},\vec{r}) = 1 \tag{5.21}$$

Da über die Korrelationsfaktoren $f_{s,s'}(\vec{r},\vec{r}')$ mit $s \neq s'$ wenig bekannt ist, sei im weiteren die allgemeine Darstellung der Austauschenergie E_x nach Gl. (5.17) eingeschränkt auf:

$$E_x[n] = -\frac{1}{2}\sum_s \int n_s(\vec{r})\,n_s(\vec{r}')\,u(\vec{r},\vec{r}')\,f_{ss}(\vec{r},\vec{r}')\,d^3r\,d^3r' \tag{5.22}$$

mit den dazugehörigen Nebenbedingungen Gl. (5.18) bis (5.21).

Nach diesem Exkurs über die Korrelationsfaktoren wenden wir uns wieder dem Resultat in Gl. (5.14) zu. Ein Vergleich von Gl. (5.14) und (5.17) bzw. (5.22) ergibt, daß die in Gl. (5.14) auftretende Funktion g_{ss} mit den Korrelationsfaktoren f_{ss} zu identifizieren ist:

$$f_{ss}(\vec{r},\vec{r}') = g_{ss}\left(n_s^{\frac{1}{3}}(\vec{r})\,u^{\frac{1}{h_u}}(\vec{r},\vec{r}'),\, n_s^{\frac{1}{3}}(\vec{r}')\,u^{\frac{1}{h_u}}(\vec{r},\vec{r}')\right) \tag{5.23}$$

Dies bedeutet, daß die Funktion g_{ss} den Nebenbedingungen Gl. (5.18) bis (5.21) zu genügen hat.

Die Korrelationsfaktoren $f_{ss}(\vec{r},\vec{r}')$ nach Gl. (5.23) versetzen uns in die Lage, über Gl. (5.15) die Dichtematrix 2. Ordnung $\Gamma(\vec{r}s,\,\vec{r}'s|\vec{r}s,\,\vec{r}'s)$ als Funktion der Dichte n_s auszudrücken:

(5.24)

$$\Gamma(\vec{r}s,\vec{r}'s'|\vec{r}s,\vec{r}'s') = \frac{1}{2}\,n_s(\vec{r})\,n_s(\vec{r}')\left[1 - g_{ss}\left(n_s^{\frac{1}{3}}(\vec{r})\,u^{\frac{1}{h_u}}(\vec{r},\vec{r}'),\, n_s^{\frac{1}{3}}(\vec{r}')\,u^{\frac{1}{h_u}}(\vec{r},\vec{r}')\right)\right]$$

Schließlich halten wir als Ergebnis dieses zweiten Lösungsansatzes fest:

Im Rahmen des Ansatzes für die Austauschenergie $E_x[n]$ nach Gl. (5.12) gibt es die "natürlichen Argumente" $n_s^{\frac{1}{3}}(\vec{r})u^{1/h_4}(\vec{r},\vec{r}')$ und $n_s^{\frac{1}{3}}(\vec{r}')u^{1/h_4}(\vec{r},\vec{r}')$ für die Korrelationsfaktoren, welche damit die Form Gl. (5.23) annehmen. Die Funktion g_{ss} ist so zu bestimmen, daß die allgemeinen Nebenbedingungen Gl. (5.18) bis (5.21) erfüllt sind.

6. Ein neues Funktional für die Austauschenergie E_x im Falle der Coulomb-Wechselwirkung

Unsere Absicht ist es, ein Beispiel zur Benutzung der natürlichen Variablen anzugeben, um die Struktur der Korrelationsfaktoren zu finden. Wenngleich die hierbei durchgeführten Überlegungen plausibel sind, so sollten trotzdem auch andere Konstruktionen denkbar sein.

Als Zweiteilchenwechselwirkung soll in diesem Paragraphen lediglich die Coulombwechselwirkung relevant sein (siehe Gl. (2.5)). Das Funktional $E_x[n]$ Gl. (5.14) nimmt in diesem Fall die Form an:

$$E_x[n] = -\frac{e^2}{2} \sum_s \int \frac{n_s(\vec{r})\, n_s(\vec{r}')}{|\vec{r}-\vec{r}'|}\, g_{ss}\left(n_s^{\frac{1}{3}}(\vec{r})|\vec{r}-\vec{r}'|,\, n_s^{\frac{1}{3}}(\vec{r}')|\vec{r}-\vec{r}'|\right) d^3r\, d^3r' \tag{6.1}$$

Im Spezialfall des homogenen Elektronengases $n_s(\vec{r}) = n_s^o = \text{const.}$ gilt für die Austauschenergie $E_x^o[n^o]$ (siehe z.B. [2])

$$E_x^o[n^o] = -\frac{e^2}{2} \sum \int \frac{n_s^o n_s^o}{|\vec{r}-\vec{r}'|}\, g\left[\frac{j_1\left((6\pi^2 n_s^o)^{\frac{1}{3}}|\vec{r}-\vec{r}'|\right)}{(6\pi^2 n_s^o)^{\frac{1}{3}}|\vec{r}-\vec{r}'|}\right]^2 d^3r\, d^3r', \tag{6.2}$$

(j_1 sind die sphärischen Besselfunktionen) und damit für die Korrelationsfaktoren:

$$f_{ss}^o(\vec{r},\vec{r}') = g\left[\frac{j_1\left((6\pi^2 n_s^o)^{\frac{1}{3}}|\vec{r}-\vec{r}'|\right)}{(6\pi^2 n_s^o)^{\frac{1}{3}}|\vec{r}-\vec{r}'|}\right]^2 \tag{6.3}$$

Man erkennt sofort, daß die Korrelationsfaktoren f_{ss}^o des homogenen Elektronengases Funktionen der in §5 eingeführten natürlichen Argumente $n_s^{\frac{1}{3}o}|\vec{r}-\vec{r}'|$ sind. Also ist $E_x^o[n^o]$ von Gl. (6.2) ein Spezialfall des allgemeinen Funktionals $E_x[n]$ von Gl. (6.1).

Wie lassen sich die Korrelationsfaktoren f_{ss}^o des homogenen Elektronengases verallgemeinern?

Im Hinblick auf die "natürlichen Argumente" lautet ein naheliegender Ansatz:

$$f_{ss}(\vec{r},\vec{r}') = g\left[\frac{j_1\left((6\pi^2)^{\frac{1}{3}}\left(n_s(\vec{r})n_s(\vec{r}')\right)^{\frac{1}{6}}|\vec{r}-\vec{r}'|\right)}{(6\pi^2)^{\frac{1}{3}}\left(n_s(\vec{r})n_s(\vec{r}')\right)^{\frac{1}{6}}|\vec{r}-\vec{r}'|}\right]^2 \qquad (6.4)$$

Man definiert üblicherweise als Austauschladungsdichte $n_x(\vec{r},\vec{r}')$:

$$n_x(\vec{r},\vec{r}') := n_s(\vec{r}')\, f_{ss}(\vec{r},\vec{r}') \qquad (6.5)$$

Abbildungen 6.1 und 6.2 stellen den typischen Verlauf von $n_x(\vec{r},\vec{r}')$ im Falle eines Neon Atoms dar, wir er sich aus Hartree-Fock-Rechnungen bzw. aufgrund der lokalen Dichte (LD)-Approximation ergibt.

Untersucht man den Verlauf der Austauschladungsdichte Gl. (6.5) mit dem Ansatz der Korrelationsfaktoren nach Gl. (6.4) für eine atomare Dichte $n_s(\vec{r})$, dann erhält man qualitativ (nicht quantitativ) den Verlauf von Abb. 6.1 und 6.2. Man findet also:

a. Zentrierung des Austauschlochs um den Kernort, im Gegensatz zur lokalen Dichte (LD)-Näherung (siehe z.B. [15])

b. Auftreten einer Nullstelle bei $n_x(\vec{r},\vec{r}')$ wie in Abb. 6.2

Da der Ansatz Gl. (6.4) zwar qualitative Aspekte richtig widergibt, aber die Nebenbedingung Gl. (5.18), (5.20) nicht erfüllt, muß eine Korrektur in folgender Art eingeführt werden

$$f_{ss}(\vec{r},\vec{r}') = g\left[\frac{j_1\left((6\pi^2)^{\frac{1}{3}}\left(n_s(\vec{r})n_s(\vec{r}')\right)^{\frac{1}{6}}|\vec{r}-\vec{r}'|\right)}{(6\pi^2)^{\frac{1}{3}}\left(n_s(\vec{r})n_s(\vec{r}')\right)^{\frac{1}{6}}|\vec{r}-\vec{r}'|}\right]^2 h\left(n_s^{\frac{1}{3}}(\vec{r})|\vec{r}-\vec{r}'|, n_s^{\frac{1}{3}}(\vec{r}')|\vec{r}-\vec{r}'|\right) \qquad (6.6)$$

Der zusätzlichen Funktion h fällt die Aufgabe zu, dafür zu sorgen, daß der Ansatz Gl. (6.6)

I. die Nebenbedingungen Gl. (5.18) bis (5.21) erfüllt,

II. für konstante Dichten ($n_s(\vec{r}) = n_s^0 = \text{const.}$) in die Korrelationsfaktoren des homogenen Elektronengases Gl. (6.3) übergeht.

Die Funktion h ist in der Lage, das homogene Elektronengas auszuzeichnen, wenn die natürlichen Argumente in h auf folgende Weise verknüpft sind:

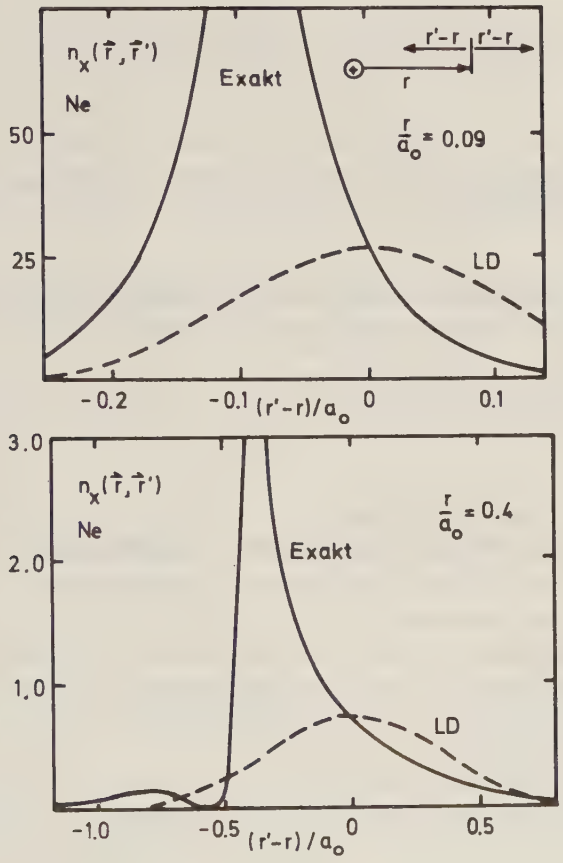


Abb. 6.1 und 6.2:

Es ist das Austauschloch um ein Elektron am Ort $\vec{r}$ in einem Neon Atom dargestellt. Dabei wird $\vec{r}'$ entlang einer Geraden variiert, welche das Elektron am Ort $\vec{r}$ und den Kern verbindet. Der Verlauf des Austauschlochs ist angegeben nach Lösungen des Hartree-Fock-Verfahrens (durchgezogene Kurven) bzw. nach Lösungen der LD-Approximation (unterbrochene Kurven). Die beiden Diagramme entsprechen zwei verschiedenen Abständen $\vec{r}$ des Elektrons vom Kernort. Die Figuren sind dem Zitat [15] entnommen.

$$h\left(n_s^{\frac{1}{3}}(\vec{r})|\vec{r}-\vec{r}'|, n_s^{\frac{1}{3}}(\vec{r}')|\vec{r}-\vec{r}'|\right) := h\left(\left[\left(n_s^{\frac{1}{3}}(\vec{r})-n_s^{\frac{1}{3}}(\vec{r}')\right)|\vec{r}-\vec{r}'|\right]^2\right) \qquad (6.7)$$

Um der Symmetrie Gl. (5.19) bei Vertauschung der Koordinaten $\vec{r}$ und $\vec{r}'$ problemlos gerecht werden zu können, haben wir noch zusätzlich eine Quadratur des Arguments in der Funktion h eingeführt.

Besitzt die Funktion h nach Gl. (6.7) eine Taylorentwicklung, so ergibt sich für den Ansatz nach Gl. (6.6):

$$f_{ss}(\vec{r},\vec{r}') = g\left[\frac{j_1\left((6\pi)^2\left(n_s(\vec{r})n_s(\vec{r}')\right)^{\frac{1}{6}}|\vec{r}-\vec{r}'|\right)}{(6\pi)^2\left(n_s(\vec{r})n_s(\vec{r}')\right)^{\frac{1}{6}}|\vec{r}-\vec{r}'|}\right]^2 \sum_{\nu=0}^{\infty} c_\nu^s\left[\left(n_s^{\frac{1}{3}}(\vec{r})-n_s^{\frac{1}{3}}(\vec{r}')\right)|\vec{r}-\vec{r}'|\right]^{2\nu} \qquad (6.8)$$

Um zu zeigen, daß das Argument von h (nach Gl. (6.7) bzw. (6.8)) noch nicht ganz die richtige Form hat, untersuchen wir die Nebenbedingung Gl. (5.20). Sei $\vec{r}$ = fest, aber beliebig, dann betrachten wir den Grenzfall $|\vec{r}'| \to \infty$, d.h. $|\vec{r}-\vec{r}'| \to \infty$. Nach Voraussetzung soll die Dichte $n(\vec{r}')$ für große $|\vec{r}'|$ schnell genug abfallen (d.h. $\lim_{|\vec{r}'|\to\infty} n(\vec{r}') = 0$), so daß ebenfalls gilt:

$$\lim_{|\vec{r}'|\to\infty} n(\vec{r}')|\vec{r}-\vec{r}'| = 0 \qquad (6.9)$$

Wegen

$$\lim_{x\to 0} \frac{j_1(x)}{x} = \frac{1}{3} \qquad (6.10)$$

erhalten wir mit Gl. (6.8) den Ausdruck:

$$\lim_{|\vec{r}'|\to\infty} f_{ss}(\vec{r},\vec{r}') = \lim_{|\vec{r}'|\to\infty} \sum_{\nu=0}^{\infty} c_\nu^s\left[n_s^{\frac{1}{3}}(\vec{r})|\vec{r}-\vec{r}'|\right]^{2\nu} \qquad (6.11)$$

welcher divergiert und nicht dem nach Gl. (5.20) zu fordernden Grenzwert $\frac{1}{N_s}$ zustrebt. Dieser Defekt läßt sich beheben, indem wir das Argument der Funktion h nach Gl. (6.7) korrigieren:

$$h\left(n_s^{\frac{1}{3}}(\vec{r})|\vec{r}-\vec{r}'|, n_s^{\frac{1}{3}}(\vec{r}')|\vec{r}-\vec{r}'|\right) := h\left(\left[\frac{n_s^{\frac{1}{3}}(\vec{r})-n_s^{\frac{1}{3}}(\vec{r}')}{n_s^{\frac{1}{3}}(\vec{r})+n_s^{\frac{1}{3}}(\vec{r}')}\right]^2\right) \qquad (6.12)$$

$$h\left(n_s^{\frac{1}{3}}(\vec{r})|\vec{r}-\vec{r}'|, n_s^{\frac{1}{3}}(\vec{r}')|\vec{r}-\vec{r}'|\right) = \sum_{\nu=0}^{\infty} c_\nu^s \left[\frac{n_s^{\frac{1}{3}}(\vec{r}) - n_s^{\frac{1}{3}}(\vec{r}')}{n_s^{\frac{1}{3}}(\vec{r}) + n_s^{\frac{1}{3}}(\vec{r}')}\right]^{2\nu}$$

Schließlich formulieren wir die endgültige Gestalt der Korrelationsfaktoren:

$$f_{ss}(\vec{r},\vec{r}') = g\left[\frac{\dot{d}_1\left((6\pi^2)^{\frac{1}{3}}(n_s(\vec{r})n_s(\vec{r}'))^{\frac{1}{6}}|\vec{r}-\vec{r}'|\right)}{(6\pi^2)^{\frac{1}{3}}(n_s(\vec{r})n_s(\vec{r}'))^{\frac{1}{6}}|\vec{r}-\vec{r}'|}\right]^2 \sum_{\nu=0}^{\infty} c_\nu^s \left[\frac{n_s^{\frac{1}{3}}(\vec{r}) - n_s^{\frac{1}{3}}(\vec{r}')}{n_s^{\frac{1}{3}}(\vec{r}) + n_s^{\frac{1}{3}}(\vec{r}')}\right]^{2\nu} \qquad (6.13)$$

Wählt man in Gl. (6.13)

$$c_0^s = 1 \qquad (6.14)$$

dann ist die Nebenbedingung Gl. (5.21) erfüllt. Gilt darüber hinaus

$$\sum_{\nu=1}^{\infty} c_\nu^s = \frac{1}{N_s} \qquad (6.15)$$

dann wird auch die Nebenbedingung Gl. (5.20) befriedigt, wenn man beachtet, daß die Dichten $n_s(\vec{r})$ im Unendlichen verschwinden.

Die einzige verbleibende Nebenbedingung ist die Summenregel Gl. (5.18). Wir erzwingen sie, indem wir die verbleibenden Parameter c_ν^s so bestimmen, daß gilt:

$$1 = \int n_x(\vec{r},\vec{r}')\,d^3r' = \int n_s(\vec{r}')\,f_{ss}(\vec{r},\vec{r}')\,d^3r' \qquad (6.16)$$

$$= \sum_{\nu=0}^{\infty} c_\nu^s \int n_s(\vec{r}')\, g\left[\frac{\dot{d}_1\left((6\pi^2)^{\frac{1}{3}}(n_s(\vec{r})n_s(\vec{r}'))^{\frac{1}{6}}|\vec{r}-\vec{r}'|\right)}{(6\pi^2)^{\frac{1}{3}}(n_s(\vec{r})n_s(\vec{r}'))^{\frac{1}{6}}|\vec{r}-\vec{r}'|}\right]^2 \left[\frac{n_s^{\frac{1}{3}}(\vec{r}) - n_s^{\frac{1}{3}}(\vec{r}')}{n_s^{\frac{1}{3}}(\vec{r}) + n_s^{\frac{1}{3}}(\vec{r}')}\right]^{2\nu} d^3r'$$

für alle $\vec{r} \in \mathbb{R}^3$.

Damit erfüllt der Ansatz Gl. (6.13) alle bekannten Nebenbedingungen Gl. (5.18) bis (5.21). Außerdem geht dieser Ansatz im Falle des homogenen Elektronengases in die richtige Form Gl. (6.3) über. Schließlich eignet sich unser Ansatz Gl. (6.13)

auch zur iterativen Bestimmung der Dichte $n_s(\vec{r})$ und der Konstanten c_ν^s, z.B. im Rahmen des Kohn-Sham-Verfahrens [12]. Denn zu jeder Dichte $n(\vec{r})$ ist es möglich, über die Summenregel Gl. (6.16) die Konstanten c_ν^s aufzufinden. Hierzu bieten sich zwei Verfahren an:

Im ersten Verfahren nutzt man aus, daß die Summenregel Gl. (6.16) für alle $\vec{r} \in \mathbb{R}^3$ erfüllt sein muß. Durch die Wahl verschiedener Punkte $\vec{r}$ in Gl. (6.16) kann jede gewünschte Zahl von Gleichungen aufgestellt werden, aus denen sich eine entsprechende Zahl von Konstanten c_ν^s berechnen läßt. Darüber hinaus bietet sich als zweites Verfahren zur Bestimmung der c^s eine least-square-Methode an. Danach ergeben sich die c_ν^s aus dem Gleichungssystem:

$$\frac{\partial}{\partial c_\nu^s} \int \left[1 - \int n_s(\vec{r}') f_{ss}(\vec{r},\vec{r}')\, d^3r' \right]^2 d^3r = 0 \quad , \quad \nu = 1,2,\cdots \tag{6.17}$$

in welchem die Korrelationsfaktoren $f_{ss}(\vec{r},\vec{r}')$ durch Gl. (6.13) festgelegt sind.

Das oben angesprochene Iterationsverfahren ist im Grunde daher ein zweifaches Selbstkonsistenzverfahren. Jede Iterationsstufe μ setzt sich zusammen aus der Bestimmung der iterierten Dichten $n_s^{(\mu)}(\vec{r})$ und der Berechnung der korrigierten Konstanten $c_\nu^s(\mu)$ durch die eben dargestellte Methode. In § 13 gehen wir nochmals ausführlich auf das zweifache Selbstkonsistenzverfahren ein.

Wir beschließen diesen Paragraphen mit der Bemerkung, daß der Ansatz der Korrelationsfaktoren nach Gl. (6.13) durch Einführung einer noch unbestimmten Konstanten α verallgemeinert werden kann:

$$f_{ss}(\vec{r},\vec{r}') = g\left[\frac{j_1\left((6\pi^2)^{\frac{1}{3}} (n_s(\vec{r}) n_s(\vec{r}'))^{\frac{1}{6}} |\vec{r}-\vec{r}'| \right)}{(6\pi^2)^{\frac{1}{3}} (n_s(\vec{r}) n_s(\vec{r}'))^{\frac{1}{6}} |\vec{r}-\vec{r}'|} \right] \sum_{\nu=0}^{\infty} c_\nu^s \left[\frac{n_s^{\frac{\alpha}{3}}(\vec{r}) - n_s^{\frac{\alpha}{3}}(\vec{r}')}{n_s^{\frac{\alpha}{3}}(\vec{r}) + n_s^{\frac{\alpha}{3}}(\vec{r}')} \right]^{2\nu} \tag{6.18}$$

Für diesen Ansatz sind die Bedingungen Gl. (6.14), (6.15) beizubehalten. Hingegen ist die Summenregel Gl. (6.16), welche uns die Berechnung der Konstanten c_ν^s erlaubt, sinngemäß zu korrigieren. Ein naheliegender Wert neben $\alpha = 1$ ist $\alpha = 3$. Weitere Aussagen über den Wert von α sind numerischen Rechnungen vorbehalten.

7. Definition der Korrelationsenergie $E_c[n]$ und Ableitung der entsprechenden Funktionalgleichung

Im Kohn-Sham-Verfahren [12] geht man davon aus, daß die Grundzustandsdichte $n(\vec{r})$ eines wechselwirkenden Systems ebenfalls dargestellt werden kann durch ein wechselwirkungsfreies Gas der betrachteten Teilchenart, welches unter dem Einfluß eines noch festzulegenden äußeren Potentials steht. Das heißt, man nimmt an, daß die v-repräsentierbare Grundzustandsdichte $n(\vec{r})$ gleichzeitig wechselwirkungsfrei-v-repräsentierbar ist [25].

Bezeichnen

$$\varphi_j(\vec{r}) \quad , \quad j = 1, 2, \cdots, N$$

die Kohn-Sham (KS)-Orbitale des wechselwirkungsfreien Teilchengases, dann gilt für dessen kinetische Energie:

$$T_s[n] := \sum_{j=1}^{N} \int \varphi_j^*(\vec{r}) \left[-\frac{\hbar^2}{2m} \Delta \right] \varphi_j(\vec{r}) \, d^3r \tag{7.1}$$

mit

$$n(\vec{r}) = \sum_{j=1}^{N} \varphi_j^*(\vec{r}) \, \varphi_j(\vec{r}) \tag{7.2}$$

Im allgemeinen wird die kinetische Energie $T_s[n]$ des wechselwirkungsfreien Systems nicht identisch sein mit der exakten kinetischen Energie $T[n]$ des wechselwirkenden Systems nach Gl. (3.16):

$$T_s[n] \neq T[n] \tag{7.3}$$

Zur Begründung von Gl. (7.3) hat man sich die Dichtematrix 1. Ordnung $\gamma_s(\vec{r}, \vec{r}')$ des wechselwirkungsfreien Systems anzusehen. Weil die exakte N-Teilchen-Wellenfunktion des wechselwirkungsfreien Systems eine Slater-Determinante, gebildet aus den KS-Orbitalen $\varphi_j(\vec{r})$, ist, erhält man für die betreffende Dichtematrix 1. Ordnung nach Gl. (3.1):

$$\gamma_s(\vec{r}, \vec{r}') = \sum_{j=1}^{N} \varphi_j^*(\vec{r}) \, \varphi_j(\vec{r}') \tag{7.4}$$

Ist $\gamma(\vec{r},\vec{r}')$ die Dichtematrix 1. Ordnung des wechselwirkenden Systems, dann sollen gemäß obiger Annahme das wechselwirkungsfreie und das wechselwirkende System dieselbe Dichte $n(\vec{r})$ aufweisen:

$$\gamma(\vec{r}_1\vec{r}) = n(\vec{r}) = \gamma_s(\vec{r}_1\vec{r}) \tag{7.5}$$

Allerdings gilt im allgemeinen

$$\gamma(\vec{r}_1\vec{r}') \neq \gamma_s(\vec{r}_1\vec{r}') \tag{7.6}$$

und damit auch

$$T[n] := \int -\frac{\hbar^2}{2m}\Delta\gamma(\vec{r}'_1\vec{r})\Big|_{\vec{r}'=\vec{r}}\, d^3r \tag{7.7}$$

$$\neq \int -\frac{\hbar^2}{2m}\Delta\gamma_s(\vec{r}'_1\vec{r})\Big|_{\vec{r}'=\vec{r}}\, d^3r =: T_s[n]$$

Gl. (7.3) legt es nahe, die Korrelationsenergie $E_c[n]$ auf folgende Weise zu definieren:

$$E_c[n] := T[n] - T_s[n] \tag{7.8}$$

Die so definierte Energie $E_c[n]$ darf nicht verwechselt werden mit jenem Energieanteil, welcher üblicherweise als Korrelationsenergie bezeichnet wird. Die Korrelationsenergie $E_c[n]$ basierend auf der Definition Gl. (7.8) ist ausschließlich kinetischer Natur. Hingegen sind in der Korrelationsenergie, wie sie üblicherweise aufgefaßt wird, Austauschenergiebeiträge enthalten. Wir verweisen an dieser Stelle auch auf das in § 3 im Zusammenhang mit der Austauschenergie E_x Gesagte. In § 13 werden wir nochmals auf die Bedeutung und die Eigenschaften der Korrelationsenergie E_c eingehen.

Wir bemerken an dieser Stelle, daß die Definition der Korrelationsenergie in gewisser Weise nur einen formalen Charakter hat. Denn um E_c wirklich präzise erfassen zu können, wäre neben der Kenntnis der Hilfsgröße $\gamma_s(\vec{r},\vec{r}')$, welche $T_s[n] = T[\gamma_s]$ festlegt, auch die Kenntnis der exakten Lösung $\gamma(\vec{r},\vec{r}')$ notwendig, mit der

sich T[n] = T[γ] angeben läßt. Dies bedeutet, daß das Korrelationsenergiefunktional $E_c[n]$ überhaupt nur im Zusammenhang mit Näherungen sinnvoll benutzt werden kann.

Mit Hilfe der Definition Gl. (7.8) ist man in der Lage, die Gesamtenergie E[n] des wechselwirkenden Systems so zu formulieren:

$$E[n] = T_s[n] + \int n(\vec{r})\,v(\vec{r})\,d^3r + \frac{1}{2}\int n(\vec{r})\,n(\vec{r}')\,u(\vec{r},\vec{r}')\,d^3r\,d^3r' + E_x[n] + E_c[n] \qquad (7.9)$$

Die KS-Orbitale $\varphi_j(\vec{r})$ ergeben sich als Eigenlösung der sogenannten KS-Gleichungen [12]. Die KS-Gleichungen haben formal die Struktur eines Wechselwirkungsfreien N-Teilchenproblems, welches sich unter dem Einfluß eines effektiven Potentials $v_{eff}(\vec{r})$ befindet:

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m}\Delta + v_{eff.}(\vec{r})\right]\varphi_j(\vec{r}) = \varepsilon_j\,\varphi_j(\vec{r}) \qquad (7.10)$$

Das effektive Potential hängt mit dem Energiefunktional E[n] Gl. (7.9) in folgender Weise zusammen:

$$v_{eff.}(\vec{r}) := \frac{\delta}{\delta n(\vec{r})}\left\{\int n(\vec{r})\,v(\vec{r})\,d^3r + \frac{1}{2}\int n(\vec{r})\,n(\vec{r}')\,u(\vec{r},\vec{r}')\,d^3r\,d^3r' + E_x[n] + E_c[n]\right\} \qquad (7.11)$$

$$= v(\vec{r}) + \int n(\vec{r}')\,u(\vec{r},\vec{r}')\,d^3r' + \frac{\delta E_x[n]}{\delta n(\vec{r})} + \frac{\delta E_c[n]}{\delta n(\vec{r})}$$

Die N untersten Orbitale (hinsichtlich der "Einteilchenenergien" ε_j) der KS-Gleichung Gl. (7.10) sind schließlich die KS-Orbitale des Grundzustands. Wichtig ist, daß die KS-Orbitale auch der Selbstkonsistenzbedingung Gl. (7.2) zu genügen haben.

Ausgehend von den KS-Gleichungen kann das Virial-Theorem im Dichtefunktionalkonzept abgeleitet werden. Die dazu notwendige Methode ist dem Vorgehen von Janak [26] nachempfunden. Man hat den Operator

$$\sum_{j=1}^{N}\int d^3r\;\varphi_j^*(\vec{r})\,(\vec{r}\cdot\nabla) \qquad (7.12)$$

auf die KS-Gleichungen anzuwenden und erhält auf diese Weise:

$$\sum_{j=1}^{N}\int \varphi_j^*(\vec{r})(\vec{r}\cdot\nabla)\left[\frac{\hbar^2}{2m}\Delta\right]\varphi_j(\vec{r})\,d^3r = \sum_{j=1}^{N}\int\Big[v(\vec{r}) + \int n(\vec{r}')u(\vec{r},\vec{r}')d^3r' + \frac{\delta E_x[n]}{\delta n(\vec{r})}$$

$$+ \frac{\delta E_c[n]}{\delta n(\vec{r})} - \varepsilon_j\Big]\varphi_j^*(\vec{r})(\vec{r}\cdot\nabla)\varphi_j(\vec{r})d^3r + \sum_{j=1}^{N}\int\varphi_j^*(\vec{r})\varphi_j(\vec{r})(\vec{r}\cdot\nabla)\Big[v(\vec{r}) + \int n(\vec{r}')u(\vec{r},\vec{r}')\,d^3r'$$

$$+ \frac{\delta E_x[n]}{\delta n(\vec{r})} + \frac{\delta E_c[n]}{\delta n(\vec{r})}\Big]d^3r \qquad (7.13)$$

zur Eliminierung des ε_j-Terms in dieser Gleichung können die Konjugiert-Komplexe KS-Gleichungen benutzt werden; mit dem Resultat:

$$\sum_{j=1}^{N}\frac{\hbar^2}{2m}\int\Big\{\varphi_j^*(\vec{r})(\vec{r}\cdot\nabla)\Delta\varphi_j(\vec{r}) - [\Delta\varphi_j^*(\vec{r})](\vec{r}\cdot\nabla)\varphi_j(\vec{r})\Big\}\,d^3r$$

$$= \int n(\vec{r})(\vec{r}\cdot\nabla)v(\vec{r})\,d^3r + \int n(\vec{r})(\vec{r}\cdot\nabla)[n(\vec{r}')u(\vec{r},\vec{r}')]\,d^3r\,d^3r' + \int n(\vec{r})(\vec{r}\cdot\nabla)\frac{\delta E_x[n(\vec{r})]}{\delta n(\vec{r})}d^3r$$

$$+ \int n(\vec{r})(\vec{r}\cdot\nabla)\frac{\delta E_c[n]}{\delta n(\vec{r})}d^3r \qquad (7.14)$$

Da wir uns zunächst auf homogene Wechselwirkungen beschränkt haben gilt Gl. (4.7), so daß wegen der Identität Gl. (4.8) aus obiger Beziehung folgt:

$$2\sum_{j=1}^{N}\int\varphi_j^*(\vec{r})\Big[-\frac{\hbar^2}{2m}\Delta\varphi_j(\vec{r})\Big]d^3r - b_u\frac{1}{2}\int n(\vec{r})n(\vec{r}')u(\vec{r},\vec{r}')\,d^3r\,d^3r' - \int n(\vec{r})(\vec{r}\cdot\nabla)\frac{\delta E_x[n]}{\delta n(\vec{r})}d^3r$$

$$- \int n(\vec{r})(\vec{r}\cdot\nabla)\frac{\delta E_c[n]}{\delta n(\vec{r})}d^3r - \int n(\vec{r})(\vec{r}\cdot\nabla)v(\vec{r})\,d^3r \qquad (7.15)$$

$$= \sum_{j=1}^{N}\frac{\hbar^2}{2m}\int\Big\{[\Delta\varphi_j^*(\vec{r})](\vec{r}\cdot\nabla)\varphi_j(\vec{r}) - \varphi_j^*(\vec{r})\Delta(\vec{r}\cdot\nabla)\varphi_j(\vec{r})\Big\}\,d^3r$$

Die rechte Seite dieser Gleichung kann unter Verwendung der 2. Greenschen Formel als Oberflächenintegral geschrieben werden.

$$B_s := \sum_{j=1}^{N}\frac{\hbar^2}{2m}\int_{\Omega}\Big\{[\Delta\varphi_j^*(\vec{r})](\vec{r}\cdot\nabla)\varphi_j(\vec{r}) - \varphi_j^*(\vec{r})\Delta(\vec{r}\cdot\nabla)\varphi_j(\vec{r})\Big\}\,d^3r$$

$$= \sum_{j=1}^{N}\frac{\hbar^2}{2m}\oint_{S(\Omega)}\Big\{[\nabla\varphi_j^*(\vec{r})](\vec{r}\cdot\nabla)\varphi_j(\vec{r}) - \varphi_j^*(\vec{r})\nabla(\vec{r}\cdot\nabla)\varphi_j(\vec{r})\Big\}\cdot d\vec{S}$$

$$= \frac{\hbar^2}{2m}\oint_{S(\Omega)}\Big[\nabla'(\vec{r}\cdot\nabla)\gamma_s(\vec{r}_1',\vec{r}) - \nabla(\vec{r}\cdot\nabla)\gamma_s(\vec{r}_1',\vec{r})\Big]\Big|_{\vec{r}'=\vec{r}}\cdot d\vec{S} \qquad (7.16)$$

Weil im allgemeinen gilt $\gamma(\vec{r},\vec{r}') \neq \gamma_s(\vec{r},\vec{r}')$ kann B_s nur mit einem Teil $P_s(\Omega)$ des inneren Drucks $P(\Omega)$ in Zusammenhang gebracht werden (vergleiche hierzu Gl. (4.2))

$$B_s =: 3\,\Omega\, P_s(\Omega) \tag{7.17}$$

Der noch fehlende Druckanteil $P_c(\Omega) := P(\Omega) - P_s(\Omega)$ muß mit der Korrelationsenergie $E_c[n]$ zusammenhängen, da sie kinetischer Natur ist.

Machen wir neben Gl. (7.17) und der Definitionsgleichung von $T_s[n]$ Gl. (7.1) noch Gebrauch von der Funktionalgleichung für $E_x[n]$ Gl. (4.27) so entsteht aus Gl. (7.15) das Virial-Theorem:

$$2\,T[n] - h_u \frac{1}{2}\int_\Omega n(\vec{r})\, n(\vec{r}')\, u(\vec{r}_1,\vec{r}')\, d^3r\, d^3r' - h_u E_x[n] - \int_\Omega n(\vec{r})\,(\vec{r}\cdot\nabla)\frac{\delta E_c[n]}{\delta n(\vec{r})}\, d^3r$$
$$- \int_\Omega n(\vec{r})\,(\vec{r}\cdot\nabla)\, v(\vec{r})\, d^3r = 3\,\Omega\, P_s(\Omega) \tag{7.18}$$

Um den Vergleich mit dem allgemeinen Virial-Theorem Gl. (2.42) bzw. (4.1) zu ermöglichen, haben wir die einzelnen Energieanteile als Funktionale der Dichte $n(\vec{r})$ auszudrücken:

$$2\,T[n] - h_u \frac{1}{2}\int_\Omega n(\vec{r})\, n(\vec{r}')\, u(\vec{r}_1,\vec{r}')\, d^3r\, d^3r' - h_u E_x[n] - \int_\Omega n(\vec{r})\,(\vec{r}\cdot\nabla)\, v(\vec{r})\, d^3r$$
$$= 3\,\Omega\, P(\Omega) \tag{7.19}$$

In dieser Beziehung kann die exakte kinetische Energie $T[n]$ als die Summe der kinetischen Energie eines wechselwirkungsfreien Systems $T_s[n]$ gleicher Dichte $n(\vec{r})$ und der Korrelationsenergie $E_c[n]$ nach Gl. (7.8) erfaßt werden. Wird schließlich noch die Druckaufteilung eingeführt:

$$P(\Omega) = P_s(\Omega) + P_c(\Omega) \tag{7.20}$$

so sind wir in der Lage das allgemeine Virial-Theorem zu überführen in:

$$2\,T_s[n] - h_u \frac{1}{2}\int n(\vec{r})\, n(\vec{r}')\, u(\vec{r}_1,\vec{r}')\, d^3r\, d^3r' - h_u E_x[n] - \int n(\vec{r})\,(\vec{r}\cdot\nabla)\, v(\vec{r})\, d^3r$$
$$+ 2\,E_c[n] = 3\,\Omega\, P_s(\Omega) + 3\,\Omega\, P_c(\Omega) \tag{7.21}$$

Aufbauend auf dieser Darstellung des allgemeinen Virial-Theorems ergibt der Vergleich mit Gl. (7.18) die Funktionalgleichung für

$E_c[n]$:

$$2E_c[n] + \int_{\Omega} n(\vec{r})(\vec{r}\cdot\nabla)\frac{\delta E_c[n]}{\delta n(\vec{r})}\,d^3r = 3\Omega P_c(\Omega) \qquad (7.22)$$

Mindestens für alle Dichten $n(\vec{r})$, welche gleichzeitig v-repräsentierbar und wechselwirkungsfrei-v-repräsentierbar sind, gilt diese Funktionalgleichung.
Wie schon bei der Funktionalgleichung für $E_x[n]$ besteht die entscheidende Interpretation von Gl. (7.22) in der Auffassung, daß diese Gleichung eine Konsequenz der funktionalen Struktur von $E_c[n]$ ist.

Bedient man sich der Annahme von Hohenberg und Kohn, so läßt sich zeigen, daß die Funktionalgleichung für die Korrelationsenergie $E_c[n]$ Gl. (7.22) sogar für <u>alle</u> Dichten $n(\vec{r}) \in C^1(\mathbb{R}^3)$ erfüllt ist. Diese HK-Annahme und die darauf aufbauende Argumentation wurden bereits in §4 im Zusammenhang mit der Funktionalgleichung Gl. (4.27) geschildert.

Lösungen der Funktionalgleichung für $E_c[n]$ Gl. (7.22) werden wir in §8 angeben.

Abschließend sei betont, daß Gl. (7.22) die korrekte Formulierung für Libermans [35] Bemerkung ist, daß die Größe

$$\int_{\Omega} n(\vec{r})(\vec{r}\cdot\nabla)\frac{\delta E_{xc}[n]}{\delta n(\vec{r})}\,d^3r = \int_{\Omega} n(\vec{r})(\vec{r}\cdot\nabla)\frac{\delta\left(E_x[n]+E_c[n]\right)}{\delta n(\vec{r})}\,d^3r$$

$$= h_u E_x[n] - 2E_c[n] + 3\Omega P_c(\Omega) \qquad (7.23)$$

einen Beitrag zum Druck $P(\Omega)$ liefert.

8. Die Funktionalgleichung für die kinetische Energie

Die Zielsetzung dieses Paragraphen wird es sein nachzuweisen, daß auch das Funktional der kinetischen Energie T[n] einer Funktionalgleichung zu genügen hat. Des weiteren wird diese Funktionalgleichung mittels eines speziellen Ansatzes gelöst.

Wir beginnen unsere Betrachtung mit der Überlegung, daß, wie Hohenberg und Kohn [4] gezeigt haben, die Grundzustandsdichte $n(\vec{r})$ das Energiefunktional E[n] nach Gl. (3.15) unter der Nebenbedingung Gl. (1.4) minimiert. Also:

$$\frac{\delta}{\delta n(\vec{r})}\left[E[n] + \mu_F\left(N - \int_\Omega n(\vec{r}')\, d^3r' \right) \right] = 0 \tag{8.1}$$

μ_F = Lagrange-Parameter

und weiter:

$$\frac{\delta T[n]}{\delta n(\vec{r})} + v(\vec{r}) + \int_\Omega n(\vec{r}')\, u(\vec{r},\vec{r}')\, d^3r' + \frac{\delta E_x[n]}{\delta n(\vec{r})} = \mu_F \tag{8.2}$$

Wenn wir den Operator

$$\int_\Omega d^3r\, n(\vec{r})\, (\vec{r}\cdot\nabla) \tag{8.3}$$

auf Gl. (8.2) anwenden und dabei Gl. (4.7) und die Funktionalgleichung Gl. (4.27) für $E_x[n]$ beachten, so findet man:

$$-\int_\Omega n(\vec{r})\,(\vec{r}\cdot\nabla)\,\frac{\delta T[n]}{\delta n(\vec{r})}\, d^3r = \int_\Omega n(\vec{r})\,(\vec{r}\cdot\nabla)\, v(\vec{r})\, d^3r + h_u \frac{1}{2}\int_\Omega n(\vec{r})\, n(\vec{r}')\, u(\vec{r},\vec{r}')\, d^3r\, d^3r' + h_u E_x[n] \tag{8.4}$$

Sowohl das allgemeine Virial-Theorem Gl. (7.19) als auch Gl. (8.4) gelten mindestens für alle v-repräsentierbaren Dichten $n(\vec{r}) \in P$. Ein Vergleich dieser beiden Relationen liefert die wenigstens auf der Menge R der v-repräsentierbaren Dichten $n(\vec{r})$ gültige Funktionalgleichung für T[n]:

$$2T[n] + \int_\Omega n(\vec{r})\,(\vec{r}\cdot\nabla)\,\frac{\delta T[n]}{\delta n(\vec{r})}\, d^3r = 3\,\Omega\, P(\Omega) \tag{8.5}$$

Da die Funktionalgleichung für T[n] Gl. (8.5) (wie schon die Funktionalgleichungen für $E_x[n]$ und $E_c[n]$) auf dem ganzen Definitionsbereich P des Funktionals T[n] gilt, ist Gl. (8.5) eine Aussage zur funktionalen Struktur von T[n].

Entsprechend der Hohenberg-Kohn-Annahme läßt sich zu jeder beliebigen Dichte $n(\vec{r}) \in C^1(\mathbb{R}^3)$ ein äußeres Potential $v(\vec{r})$ auffinden, so daß der Grundzustand der zugehörigen N-Teilchen-Schrödingergleichung genau diese beliebige Dichte $n(\vec{r})$ aufweist. Gestützt auf diese Annahme läßt sich der Gültigkeitsbereich der Funktionalgleichung für T[n] auf <u>alle</u> Dichten $n(\vec{r}) \in C^1(\mathbb{R}^3)$ ausdehnen.

Es fällt auf, daß die Funktionalgleichungen für T[n] und $E_c[n]$ Gl. (7.22) abgesehen von den jeweiligen Drucktermen identisch sind. Da die von uns definierte Korrelationsenergie $E_c[n]$ Gl. (7.8) nur kinetische Energiedichte enthält, ist dies nicht verwunderlich. Wir wollen uns nun um eine Lösung der Funktionalgleichung von T[n] Gl. (3.5) bzw. $E_c[n]$ Gl. (7.22) im Spezialfall endlicher Systeme bemühen. In diesem Sonderfall ist $P(\Omega) = P_s(\Omega) = P_c(\Omega) = 0$ und die Funktionalgleichungen vereinfachen sich entsprechend.

Ein lokaler Ansatz für T[n] bzw. $E_c[n]$ lautet:

$$A[n] = \int f\left(n(\vec{r}), \nabla n(\vec{r}) \cdot \nabla n(\vec{r}), \Delta n(\vec{r})\right) d^3r \qquad (8.6)$$

mit A = T oder E_c

Dies scheint der einzig mögliche lokale Ansatz, wenn man beachtet:

I. Da die kinetische Energie in der Schrödingergleichung mit Ableitungen 2. Ordnung verknüpft ist, sollte f höchstens Ableitungen 2. Ordnung von $n(\vec{r})$ enthalten.

II. Die Universalität des Funktionals T[n] erzwingt die Forminvarianz der Funktion f gegen Raumdrehung und Raumtranslation. Die beiden einzigen Argumente, bestehend aus Ableitungen 1. Ordnung bzw. 2. Ordnung, welche dieser Bedingung genügen, sind

$$\nabla n(\vec{r}) \cdot \nabla n(\vec{r}) \quad \text{und} \quad \Delta n(\vec{r})$$

Gehen wir mit dem Ansatz Gl. (8.6) in die Funktionalgleichung Gl. (8.5) bzw. (7.22) ein, so folgt, wie wir im Anhang C zeigen:

$$A[n] = \int n^{\frac{5}{3}}(\vec{r})\, g\left(\left[\frac{\nabla n(\vec{r}) \cdot \nabla n(\vec{r})}{n^{\frac{8}{3}}(\vec{r})} \right]^{\frac{1}{8}} / \left[\frac{\Delta n(\vec{r})}{n^{\frac{5}{3}}(\vec{r})} \right]^{\frac{1}{5}} \right) d^3r \qquad (8.7)$$

mit einer beliebigen Funktion g. Zur Ableitung der Lösung Gl. (8.7) wurde angenommen, daß die Dichte $n(\vec{r})$ im Unendlichen verschwindet.

Vergleicht man den Lösungsansatz Gl. (8.6) mit der Lösung Gl. (8.7), wie sie von der Funktionalgleichung diktiert wird, so findet man die beiden Charakteristika (vergleiche auch die analoge Situation für E_x Gl. (5.12) und (5.13)):

I. Die Funktionalgleichung schränkt die Komplexität des Lösungsansatzes ein. Während der Lösungsansatz in einer beliebigen Funktion f dreier Variabler bestand, ist als Lösung nur noch eine beliebige Funktion g von zwei Variablen gestattet.

II. Darüber hinaus erhält man von der Funktionalgleichung eine Aussage über die Struktur der Argumente, eben der "natürlichen Argumente", in der beliebigen Funktion g. Die Kenntnis dieser natürlichen Variablen wird dann von entscheidender Bedeutung sein, wenn man die Funktion g nach ihren Argumenten entwickelt und nach einer endlichen Zahl von Summanden abbricht. Die Güte einer solchen Entwicklung hängt wesentlich davon ab, nach welchen Argumenten die Entwicklung durchgeführt wird.

Falls die Funktion g eine Taylorentwicklung besitzt, so ergibt sich:

$$A[n] = \sum_{k,l=0}^{\infty} c_{k,l} \int n^{\frac{1}{3}\left(5-\frac{k}{4}-\frac{2l}{5}\right)}(\vec{r}) \left[\frac{\nabla n(\vec{r}) \cdot \nabla n(\vec{r})}{n(\vec{r})\, n(\vec{r})} \right]^{\frac{k}{8}} \left[\frac{\Delta n(\vec{r})}{n(\vec{r})} \right]^{\frac{l}{5}} d^3r \qquad (8.8)$$

mit $c_{k,l} = \text{const.}$

Für einen Augenblick wollen wir lediglich das Funktional der kinetischen Energie betrachten, d.h. A = T. Schränkt man die Entwicklung in Gl. (8.8) auf jene Summanden ein, die zu Indizes k,l gehören mit:

$\frac{k}{8}$ = ganzzahlig , $\frac{l}{5}$ = ganzzahlig .

Vernachlässigt man entsprechend alle anderen Summanden, so reduziert sich Gl. (8.8) auf

$$T_{Grad.}[n] = \sum_{\mu,\nu=0}^{\infty} c_{\mu,\nu} \int n^{\frac{1}{3}(5-2\mu-2\nu)}(\vec{r}) \left[\frac{\nabla n(\vec{r})\cdot\nabla n(\vec{r})}{n(\vec{r})\, n(\vec{r})}\right]^{\mu} \left[\frac{\Delta n(\vec{r})}{n(\vec{r})}\right]^{\nu} d^3r \qquad (8.9)$$

mit $k = 8\mu$, $\mu = 0,1,2,\ldots$ und $l = 5\nu$, $\nu = 0,1,2,\ldots$

Gl. (8.9) ist die sogenannte Gradientenentwicklung der kinetischen Energie, welche in voller Allgemeinheit erstmals von Tal und Bader [31] abgeleitet wurde. Es konnte also gezeigt werden, daß die Lösung Gl. (8.7) bzw. (8.8) der Funktionalgleichung für T[n] Gl. (8.5) zwanglos auf die Gradientenentwicklung der kinetischen Energie führt. Im Unterschied zur Gradientenentwicklung treten in Gl. (8.8) allerdings weitere Summanden auf, deren Ursache darin begründet ist, daß die natürlichen Variablen nicht von der Form

$$\left[\frac{\nabla n(\vec{r})\cdot\nabla n(\vec{r})}{n(\vec{r})\, n(\vec{r})}\right] \text{ und } \left[\frac{\Delta n(\vec{r})}{n(\vec{r})}\right]$$

sondern von der Gestalt

$$\left[\frac{\nabla n(\vec{r})\cdot\nabla n(\vec{r})}{n(\vec{r})\, n(\vec{r})}\right]^{\frac{1}{8}} \text{ und } \left[\frac{\Delta n(\vec{r})}{n(\vec{r})}\right]^{\frac{1}{5}}$$

sind.

Eine weitere Aussage, die Koeffizienten $c_{k,l}$ des Funktionals A[n] Gl. (8.8) betreffend, gewinnt man für Elektronendichten atomarer Systeme. Die Elektronendichte $n(\vec{r})$ in Atomen fällt weit ab vom Kern in folgender Weise ab [31]:

$$n(\vec{r}) \sim |\vec{r}|^{\beta}\, e^{-\alpha|\vec{r}|} \qquad (8.10)$$

wobei die Konstanten α,β je nach dem vorliegenden Problem zu wählen sind. Eine einfache Rechnung liefert unter Zuhilfenahme von Gl. (8.10) die Grenzwerte:

$$\lim_{|\vec{r}|\to\infty}\left[\frac{\nabla n(\vec{r})\cdot\nabla n(\vec{r})}{n(\vec{r})\;n(\vec{r})}\right]^{\frac{k}{8}} = \lim_{|\vec{r}|\to\infty}\left[\left(\frac{\beta-\alpha|\vec{r}|}{|\vec{r}|}\right)^2\right]^{\frac{k}{8}} = (\alpha^2)^{\frac{k}{8}} = konst. \qquad (8.11)$$

und

$$\lim_{|\vec{r}|\to\infty}\left[\frac{\Delta n(\vec{r})}{n(\vec{r})}\right]^{\frac{\ell}{5}} = (\alpha^2)^{\frac{\ell}{5}} = konst. \qquad (8.12)$$

Untersucht man die Integranden der einzelnen Summanden in Gl. (8.8), so stellt sich heraus, daß im Grenzfall $|\vec{r}| \to \infty$ die Integranden zu folgenden Indexkombinationen k,l divergieren:

$$\frac{1}{3}\left(5 - \frac{k}{4} - \frac{2\ell}{5}\right) < 0 \qquad (8.13)$$

Damit Divergenzen im Funktional A[n] vermieden werden, dürfen die durch Gl. (8.13) spezifizierten Summanden in Gl. (8.8) nicht auftreten; d.h.

$$c_{k,l} = 0 \quad \text{für} \quad 100 - 5k - 8l < 0 \qquad (8.14)$$

Anders ausgedrückt: die Reihe in Gl. (8.8) muß abbrechen. Es sind in der Reihe Gl. (8.8) nur solche Indexkombinationen von k,l erlaubt, für die gilt:

$$100 - 5k - 8l \geq 0 \qquad (8.15)$$

Eine sinnvolle Lösung der Variationsgleichungen Gl. (8.2) bzw. (7.10) ist dann möglich, wenn man annimmt:

$$\lim_{|\vec{r}|\to\infty}\left|\frac{\delta A[n]}{\delta n(\vec{r})}\right| \neq \infty$$

d.h. bei verschwindender Dichte $n(\vec{r})$ soll $\frac{\delta A[n]}{\delta n(\vec{r})}$ endlich bleiben. Das hat eine weitere Abbruchbedingung zur Folge.

Wir gewinnen diese neue Abbruchbedingung wiederum durch Betrachtung des Grenzfalls $|\vec{r}| \to \infty$ unter Einbeziehung der Gln. (8.10), (8.11) und (8.12). Die neue Abbruchbedingung ist von einschränkenderer Natur als Gl. (8.15) und erlaubt nur Indexkombinationen k,l mit:

$$40 - 5k - 8l \geq 0 \tag{8.16}$$

Für k = 0, l = 0 erhalten wir aus Gl. (8.8) die sogenannte Thomas-Fermi-Näherung:

$$C_{0,0} \int n^{\frac{5}{3}}(\vec{r})\, d^3r \tag{8.17}$$

und für k = 8, l = 0 die Weizsäckerkorrektur:

$$C_{8,0} \int \frac{\nabla n(\vec{r}) \cdot \nabla n(\vec{r})}{n(\vec{r})}\, d^3r \tag{8.18}$$

Tal und Bader [31] haben gezeigt, daß die übliche Gradientenentwicklung nur die Summanden Gl. (8.17) und (8.18) enthalten darf. Aufgrund unserer allgemeineren Überlegungen folgt die wesentlich umfangreichere Darstellung:

$$A[n] = \sum_{k,l=0}^{40-5k-8l \leq 0} C_{k,l} \int n^{\frac{1}{3}\left(5 - \frac{k}{4} - \frac{2l}{5}\right)}(\vec{r}) \left[\frac{\nabla n(\vec{r}) \cdot \nabla n(\vec{r})}{n(\vec{r})\, n(\vec{r})}\right]^{\frac{k}{8}} \left[\frac{\Delta n(\vec{r})}{n(\vec{r})}\right]^{\frac{l}{5}} d^3r \tag{8.19}$$

Die im Funktional Gl. (8.19) auftretenden Konstanten $c_{k,l}$ werden durch die Funktionalgleichung natürlich nicht festgelegt.

Bekanntlich liefert die Summe von Gl. (8.17) und (8.18) nicht immer eine befriedigende Darstellung der kinetischen Energie T[n]. Es besteht dagegen die Aussicht, daß ein Ansatz des Funktionals der kinetischen Energie T[n] nach Gl. (8.19) wegen der zusätzlichen Summanden bessere Ergebnisse liefert. An dieser Stelle wird nochmals die große Bedeutung der natürlichen Argumente offenbar. Ohne die Kenntnis der natürlichen Variablen geht, da die Reihe Gl. (8.19) abbricht, ein Großteil der Summanden verloren.

Führt man Rechnungen nach dem KS-Verfahren [12] durch, so wird das Funktional der Korrelationsenergie $E_c[n]$ (Definition Gl. (7.8)) von großer Bedeutung sein. Da $E_x[n]$ und T[n] denselben Funktionalgleichungen genügen, sollte Gl. (8.19) ein brauchbarer Ansatz für $E_c[n]$ sein.

Schließlich gehen wir noch auf den Skalierungsaspekt im Zusammenhang mit der Funktionalgleichung für A[n] ein. Fallen die

Dichten $n(\vec{r})$ im Unendlichen schnell genug ab, so läßt sich (wie schon im Zusammenhang mit Gl. (4.28) bzw. (4.29)) zeigen, daß die der Skalenbeziehung

$$\lambda^2 A[n(\vec{r})] = A[\lambda^3 n(\lambda\vec{r})] \quad , \quad \lambda > 0, \text{beliebig} \tag{8.20}$$

genügenden Funktionale ebenfalls die Funktionalgleichung erfüllen.

9. Die Gradientenentwicklung der Austauschenergie $E_x[n]$ bei homogener Zweiteilchenwechselwirkung

Schon in der ursprünglichen Arbeit von Hohenberg und Kohn [4] wurden für die Funktionale der kinetischen Energie T[n] und der Austauschenergie $E_x[n]$ Ansätze untersucht, welche Ableitungen der Dichte enthielten. Wir setzen daher das Funktional $E_x[n]$ analog zu Gl. (8.6) an als

$$E_x[n] = \int f\left(n(\vec{r}), \nabla n(\vec{r}) \cdot \nabla n(\vec{r}), \Delta n(\vec{r})\right) d^3r \tag{9.1}$$

Man geht mit dem Ansatz Gl. (9.1) in die Funktionalgleichung Gl. (4.23) ein und erhält als Lösung, sofern $n(\vec{r})$ im Unendlichen hinreichend stark abfällt, wie im Anhang D skizziert:

$$E_x[n] = \int n^{\frac{3-h_u}{h_u}}(\vec{r})\, g_x\left(\left[\frac{\nabla n(\vec{r}) \cdot \nabla n(\vec{r})}{n(\vec{r})\, n(\vec{r})}\right]^{\frac{1}{8}}, \left[\frac{\Delta n(\vec{r})}{n(\vec{r})}\right]^{\frac{1}{5}}\right) d^3r \tag{9.2}$$

wobei g_x eine beliebige Funktion sein darf.

Beachtung verdient im Zusammenhang mit der Lösung Gl. (9.2) die Gestalt der natürlichen Argumente in der Funktion g_x. Weiter ist bemerkenswert, daß die natürlichen Variablen in der Funktion g_x in Gl. (9.2) identisch sind mit den natürlichen Variablen in der Funktion g in Gl. (8.7) des Funktionalansatzes für die kinetische Energie bzw. Korrelationsenergie. Anders sind hingegen die Potenzen von $n(\vec{r})$ in den betreffenden Funktionalen.

Wir interessieren uns im weiteren nur für den Spezialfall der Coulombwechselwirkung ($h_u = -1$, siehe Gl. (2.5)):

$$E_x[n] = \int n^{\frac{4}{3}}(\vec{r})\, g_x\left(\left[\frac{\nabla n(\vec{r}) \cdot \nabla n(\vec{r})}{n(\vec{r})\, n(\vec{r})}\right]^{\frac{1}{8}}, \left[\frac{\Delta n(\vec{r})}{n(\vec{r})}\right]^{\frac{1}{5}}\right) d^3r \tag{9.3}$$

Sollte g_x eine Taylorentwicklung besitzen, dann findet man:

$$E_x[n] = \sum_{k,\ell=0}^{\infty} b_{k\ell} \int n^{\frac{1}{3}\left(4-\frac{k}{4}-\frac{2\ell}{5}\right)}(\vec{r}) \left[\frac{\nabla n(\vec{r}) \cdot \nabla n(\vec{r})}{n(\vec{r})\, n(\vec{r})}\right]^{\frac{k}{8}} \left[\frac{\Delta n(\vec{r})}{n(\vec{r})}\right]^{\frac{\ell}{5}} d^3r \tag{9.4}$$

Auch die übliche Gradientenentwicklung der Austauschenergie $E_x[n]$ wurde erstmals von Tal und Bader [31] angegeben. Sie ist von der Form:

$$E_{x,Grad.}[n] = \sum_{\mu,\nu=0}^{\infty} b_{\mu,\nu} \int n^{\frac{1}{3}(4-2\mu-2\nu)}(\vec{r}) \left[\frac{\nabla n(\vec{r})\cdot\nabla n(\vec{r})}{n(\vec{r})\; n(\vec{r})}\right]^{\mu} \left[\frac{\Delta n(\vec{r})}{n(\vec{r})}\right]^{\nu} d^3r \qquad (9.5)$$

Es ist unschwer zu erkennen, daß die Gradientendarstellung $E_{x,Grad.}[n]$ nach Tal und Bader in unserer Lösung Gl. (9.4) vollständig enthalten ist. Wegen der speziellen Gestalt der natürlichen Argumente in Gl. (9.3) enthält unsere Lösung Gl. (9.4) allerdings weitaus mehr Summanden als die entsprechende Lösung von Tal und Bader.

Der Abfall der Elektronendichten atomarer Probleme für $|\vec{r}| \to \infty$ wird durch Gl. (8.10) beschrieben. Um Divergenzen in der Reihenentwicklung von $E_x[n]$ Gl. (9.4) zu vermeiden, muß diese Reihe wegen der Grenzwerte Gl. (8.11), (8.12) abbrechen (siehe hierzu auch die detaillierten Überlegungen in § 8). Diese Abbruchbedingung erlaubt nur Indexkombinationen k, l, für welche gilt:

$$80 - 5k - 8l \geq 0 \qquad (9.6)$$

Um in der Lage zu sein, die Variationsgleichung Gl. (8.2) sinnvoll zu lösen, nehmen wir an, daß $\frac{\delta E_x[n]}{\delta n(\vec{r})}$ für $|\vec{r}| \to \infty$ keine Divergenzen aufweist:

$$\lim_{|\vec{r}|\to\infty} \left|\frac{\delta E_x[n]}{\delta n(\vec{r})}\right| \neq \infty$$

Daraus resultiert einen gegenüber Gl. (9.6) verschärfte Abbruchbedingung, nach welcher nur Indexkombinationen k, l, erlaubt sind, die der Bedingung genügen:

$$20 - 5k - 8l \geq 0 \qquad (9.7)$$

Letztlich ergibt sich damit für $E_x[n]$ die Reihendarstellung

$$E_x[n] = \sum_{k,l=0}^{20-5k-8l\geq 0} b_{k,l} \int n^{\frac{1}{3}(4-\frac{k}{4}-\frac{2l}{5})}(\vec{r}) \left[\frac{\nabla n(\vec{r})\cdot\nabla n(\vec{r})}{n(\vec{r})\; n(\vec{r})}\right]^{\frac{k}{8}} \left[\frac{\Delta n(\vec{r})}{n(\vec{r})}\right]^{\frac{l}{5}} d^3r \qquad (9.8)$$

Wie schon bei der Gradientenentwicklung des Funktionals der kinetischen Energie bzw. der Korrelationsenergie Gl. (8.19) werden auch in Gl. (9.8) die Konstanten $b_{k,l}$ von der Funktionalgleichung für $E_x[n]$ nicht festgelegt.

Wie viele Autoren betonen, erhält man durch die bisherige Form der Gradientenentwicklung Gl. (9.5) keine wesentliche Verbesserung der Darstellung des Funktionals der Austauschenergie $E_x[n]$ gegenüber dem 4/3-Gesetz aus Gl. (5.11). Dagegen läßt unsere in Gl. (9.8) vorgestellte Form der Gradientenentwicklung des Funktionals der Austauschenergie $E_x[n]$ hoffen, daß infolge der gegenüber Gl. (9.5) zusätzlichen Summanden deutliche Korrekturen des bloßen 4/3-Gesetzes erzielt werden. Wie schon in § 8 erläutert, ist es der Kenntnis der natürlichen Variablen zu verdanken, daß die Zusatzsummanden im Funktional Gl. (9.8) bei der Reihenentwicklung nicht verloren gehen.

Trotz aller Hoffnungen, die man den Ansätzen von Gl. (9.2) und (5.10) berechtigterweise entgegenbringen kann, darf man nicht übersehen, daß diese Ansätze für $E_x[n]$ unter einem entscheidenden Mangel leiden. Das exakte Funktional der Austauschenergie $E_x[n]$ wird nicht nur ein Funktional der Dichte $n(\vec{r})$ sein, sondern auch von der zugrunde gelegten Zweiteilchenwechselwirkung $u(\vec{r},\vec{r}')$ abhängen. Solche explizite Abhängigkeiten von $u(\vec{r},\vec{r}')$ treten sofort in Erscheinung, wenn man die betreffende Funktionalgleichung mit nichtlokalen Ansätzen zu lösen versucht (siehe etwa Gl. (5.13)). Noch deutlicher wird dieser Umstand im Falle beliebiger, d.h. nichthomogener Zweiteilchenwechselwirkungen (siehe § 14) werden. Da hier schon die Funktionalgleichung direkt von $u(\vec{r},\vec{r}')$ abhängt, kann es überhaupt nur solche Lösungen geben, die eine explizite $u(\vec{r},\vec{r}')$-Abhängigkeit aufweisen.

10. Zusammenhang zwischen Variationsprinzip, Funktionalgleichung und Virial-Theorem

Letztendlich sind wir zu den Funktionalgleichungen Gl. (4.27), (8.5) bzw. (7.22) durch die Vorstellung gelangt, daß hinter der Aussage des Virial-Theorems über den Zusammenhang der Erwartungswerte der kinetischen und der gesamten potentiellen Energie eine tiefere funktionale Struktur steht. Wir kehren nun die Vorgehensweise der zurückliegenden Paragraphen um, indem wir die Existenz der Funktionale T[n] und $E_x[n]$ und ihre Funktionalgleichungen

$$h_u E_x[n] - \int n(\vec{r})\,(\vec{r}\cdot\nabla)\,\frac{\delta E_x[n]}{\delta n(\vec{r})}\,d^3r = 0 \tag{10.1}$$

$$2T[n] + \int n(\vec{r})\,(\vec{r}\cdot\nabla)\,\frac{\delta T[n]}{\delta n(\vec{r})}\,d^3r = 3\Omega P(\Omega) \tag{10.2}$$

voraussetzen und die daraus resultierenden Konsequenzen untersuchen. Dabei sollen die Funktionale T[n], $E_x[n]$ und ihre Funktionalgleichungen Gl. (10.1), (10.2) auf einer Funktionsmenge Q gelten, welche mindestens alle v-repräsentierbaren Funktionen $n(\vec{r}) \in P$ umfaßt, d.h. $Q \supseteq P$, möglicherweise aber größer gewählt werden kann. Geht man von der Richtigkeit der Hohenberg-Kohn-Annahme aus (siehe z.B. § 4 bzw. § 8), dann kann der Raum der stetig differenzierbaren Funktionen $C^1(\mathbb{R}^3)$ als Funktionsmenge Q gewählt werden.

Den Energieerwartungswert $\langle\psi|H\psi\rangle$ in einem beliebigen N-Teilchenzustand $|\psi\rangle = \psi(\vec{r}_1,\ldots,\vec{r}_N)$

$$\langle\Psi|H\Psi\rangle = \langle\Psi|T\Psi\rangle + \langle\Psi|V\Psi\rangle + \langle\Psi|U\Psi\rangle \tag{10.3}$$

betrachten wir als Definition des Funktionals E[n]:

$$E[n] := \langle\Psi|H\Psi\rangle \tag{10.4}$$

mit

$$n(\vec{r}) = N\int \Psi^*(\vec{r},\vec{r}_2,\ldots,\vec{r}_N)\,\Psi(\vec{r},\vec{r}_2,\ldots,\vec{r}_N)\,d^3r_2\ldots d^3r_N \tag{10.5}$$

Die Funktionalableitung von $E_x[n]$ ist dann mit der bisherigen Bezeichnungsweise:

$$\frac{\delta E[n]}{\delta n(\vec{r})} = \frac{\delta T[n]}{\delta n(\vec{r})} + v(\vec{r}) + \int n(\vec{r}')\, u(\vec{r},\vec{r}')\, d^3r' + \frac{\delta E_x[n]}{\delta n(\vec{r})} \tag{10.6}$$

Anschließend wendet man auf Gl. (10.6) den Operator

$$\int d^3r\, n(\vec{r})\,(\vec{r}\cdot\nabla) \tag{10.7}$$

an und beachtet hierbei sowohl die Funktionalgleichung Gl. (10.1), (10.2) als auch die Homogenitätsrelation Gl. (2.4) und Gl. (4.7). Man findet

$$\int n(\vec{r})\,(\vec{r}\cdot\nabla)\,\frac{\delta E[n]}{\delta n(\vec{r})}\, d^3r = -2T[n] + \int n(\vec{r})\,(\vec{r}\cdot\nabla)\,v(\vec{r})\, d^3r$$

$$+ h_u \frac{1}{2}\int n(\vec{r})\, n(\vec{r}')\, u(\vec{r},\vec{r}')\, d^3r\, d^3r' + h_u E_x[n] + 3\,\Omega\, P(\Omega) \tag{10.8}$$

Gl. (10.8) ermöglicht es, die kinetische Energie

$$T[n] = \frac{1}{2}\left[\int n(\vec{r})\,(\vec{r}\cdot\nabla)\,v(\vec{r})\, d^3r + h_u \frac{1}{2}\int n(\vec{r})\, n(\vec{r}')\, u(\vec{r},\vec{r}')\, d^3r\, d^3r' + h_u E_x[n]\right]$$

$$- \frac{1}{2}\int n(\vec{r})\,(\vec{r}\cdot\nabla)\,\frac{\delta E[n]}{\delta n(\vec{r})}\, d^3r + \frac{3}{2}\,\Omega\, P(\Omega) \tag{10.9}$$

aus der Gesamtenergie E[n] Gl. (10.3) bzw. (3.15) zu eliminieren:

$$E[n] = \int n(\vec{r})\left[1 + \frac{1}{2}(\vec{r}\cdot\nabla)\right] v(\vec{r})\, d^3r + \left[1 + \frac{h_u}{2}\right]\frac{1}{2}\int n(\vec{r})\, n(\vec{r}')\, u(\vec{r},\vec{r}')\, d^3r\, d^3r'$$

$$+\left[1 + \frac{h_u}{2}\right] E_x[n] - \frac{1}{2}\int n(\vec{r})\,(\vec{r}\cdot\nabla)\,\frac{\delta E[n]}{\delta n(\vec{r})}\, d^3r + \frac{3}{2}\,\Omega\, P(\Omega) \tag{10.10}$$

Bis auf den Term

$$K := -\frac{1}{2}\int n(\vec{r})\,(\vec{r}\cdot\nabla)\,\frac{\delta E[n]}{\delta n(\vec{r})}\, d^3r \tag{10.11}$$

ist Gl. (10.9) bzw. (10.10) mit dem Virial-Theorem in der Form der Gl. (7.19) identisch. Die Größe K kann man auffassen als ein Maß für die Abweichung der Dichte $n(\vec{r})$ von einer, die zu einem Eigenzustand gehört. Denn in einem solchen Eigenzustand gilt aufgrund des Variationsprinzips Gl. (1.3) und (1.4):

$$\frac{\delta E[n]}{\delta n(\vec{r})} = \mu_F = \text{konst.} \qquad \mu_F = \text{Lagrange-Parameter} \tag{10.12}$$

und

$$K = -\frac{1}{2}\int n(\vec{r})(\vec{r}\cdot\nabla)\frac{\delta E[n]}{\delta n(\vec{r})}\,d^3r = -\frac{1}{2}\int n(\vec{r})(\vec{r}\cdot\nabla)\mu_F\,d^3r = 0 \tag{10.13}$$

Gl. (10.9) und (10.10) vereinfachen sich für Eigenzustandsdichten zum bekannten Virial-Theorem

$$T[n] = \frac{1}{2}\left[\int n(\vec{r})(\vec{r}\cdot\nabla)v(\vec{r})\,d^3r + h_u\frac{1}{2}\int n(\vec{r})n(\vec{r}')u(|\vec{r}-\vec{r}'|)\,d^3r\,d^3r' + h_u E_x[n]\right] + \frac{3}{2}\Omega P(\Omega) \tag{10.14}$$

bzw.

$$E[n] = \int n(\vec{r})\left[1+\frac{1}{2}(\vec{r}\cdot\nabla)\right]v(\vec{r})\,d^3r + \left[1+\frac{h_u}{2}\right]\frac{1}{2}\int n(\vec{r})n(\vec{r}')u(|\vec{r}-\vec{r}'|)\,d^3r\,d^3r' + \left[1+\frac{h_u}{2}\right]E_x[n] + \frac{3}{2}\Omega P(\Omega) \tag{10.15}$$

Die oben dargelegten Resultate lassen sich in folgender Weise zusammenfassen:

Die Aussage des Virial-Theorems, die Erwartungswerte der kinetischen und gesamten potentiellen Energie betreffend, folgt aus den beiden Voraussetzungen

I. der Existenz der Funktionale T[n] und E_x[n] und ihrer Funktionalgleichungen Gl. (10.1, (10.2),

II. der Gültigkeit eines Variationsprinzips, d.h. eines Minimalprinzips für den Energieerwartungswert eines Eigenzustands.

Erinnert man sich an die Ableitung des Virial-Theorems in § 2, so waren auch dort im wesentlichen zwei Eigenschaften entscheidend:

I. die Vertauschungsrelationen Gl. (2.7), (2.8) und (2.14),

II. die Schrödingergleichung Gl. (2.11).

Bekanntlich sind die Schrödingergleichung und das Minimalprinzip für den Energieerwartungswert von Eigenzuständen äquivalent [32]. Das oben Gesagte läßt daher vermuten, daß ein enger Zusammenhang zwischen den Funktionalgleichungen Gl. (10.1), (10.2) und den Vertauschungsrelationen Gl. (2.7), (2.8) und (2.14) besteht.

Hierzu die folgenden Überlegungen:

Sei $|\psi>$ ein beliebiger N-Teilchenzustand, welcher auf die Dichte $n_\psi(\vec{r})$ führt. Dann läßt sich der Erwartungswert des Kommutators der kinetischen Energie und des Virial-Operators (also der Operatorrelation Gl. (2.7))

$$\frac{i}{\hbar}\left\{A,T\right\}_- = -2T \tag{10.16}$$

für diesen Zustand $|\psi>$ bilden:

$$<\psi|\frac{i}{\hbar}\left\{A,T\right\}_-\psi> = -2T[n_\psi] \tag{10.17}$$

mit $T[n_\psi] = <\psi|T\psi>$.

Macht man Gebrauch von der Funktionalgleichung für T[n] Gl. (10.2), so gilt:

$$<\psi|\frac{i}{\hbar}\left\{A,T\right\}_-\psi> = \int n_\psi(\vec{r})\,(\vec{r}\cdot\nabla)\frac{\delta T[n_\psi]}{\delta n_\psi(\vec{r})}\,d^3r - 3\Omega P(\Omega) \tag{10.18}$$

Der entsprechende Erwartungswert mit der Energie im äußeren Potential V, also der Operatorrelation Gl. (2.8)

$$\frac{i}{\hbar}\left\{A,V\right\}_- = \sum_{K=1}^{N}(\vec{r}_K\cdot\nabla_K)v(\vec{r}_K) \tag{10.19}$$

für den Zustand $|\psi>$

$$<\psi|\frac{i}{\hbar}\left\{A,V\right\}_-\psi> = \int n_\psi(\vec{r})\,(\vec{r}\cdot\nabla)v(\vec{r})\,d^3r \tag{10.20}$$

läßt sich mit

$$V[n_\psi] = <\psi|V\psi> = \int n_\psi(\vec{r})\,v(\vec{r})\,d^3r \tag{10.21}$$

auf die Form bringen:

$$\langle\psi|\frac{i}{\hbar}\{A,V\}_-\psi\rangle = \int n_\psi(\vec{r})\,(\vec{r}\cdot\nabla)\,\frac{\delta V[n_\psi]}{\delta n_\psi(\vec{r})}\,d^3r \tag{10.22}$$

Bereits in Gl. (3.13) wurde die gesamte innere potentielle Energie U[n] in die Austauschenergie $E_x[n]$ und die klassische Wechselwirkungsenergie $u_{kl.}[n]$ aufgespalten. Wir bemerken, daß die klassische Wechselwirkungsenergie derselben Funktionalgleichung wie $E_x[n]$ Gl. (10.1) genügt. Hieraus folgt schließlich, daß auch für die gesamte innere potentielle Energie die Funktionalgleichung Gl. (10.1) gültig ist:

$$h_u\,U[n_\psi] - \int n_\psi(\vec{r})\,(\vec{r}\cdot\nabla)\,\frac{\delta U[n_\psi]}{\delta n_\psi(\vec{r})}\,d^3r = 0 \tag{10.23}$$

Der Erwartungswert des Kommutators des Virial-Operators und der gesamten inneren Wechselwirkungsenergie, also der Operatorrelation Gl. (2.14)

$$\frac{i}{\hbar}\{A,U\}_- = h_u\,U \tag{10.24}$$

für den Zustand $|\psi\rangle$

$$\langle\psi|\frac{i}{\hbar}\{A,U\}_-\psi\rangle = h_u\,U[n_\psi] \tag{10.25}$$

kann vermöge Gl. (10.23) dargestellt werden:

$$\langle\psi|\frac{i}{\hbar}\{A,U\}_-\psi\rangle = \int n_\psi(\vec{r})\,(\vec{r}\cdot\nabla)\,\frac{\delta U[n_\psi]}{\delta n_\psi(\vec{r})}\,d^3r \tag{10.26}$$

Letztendlich ergibt sich durch Addition von Gl. (10.26), (10.22) und (10.18) eine entsprechende Aussage für den Erwartungswert $E[n_\psi] = \langle\psi|H\psi\rangle$ des Hamiltonoperators $H = T + V + U$:

$$\langle\psi|\frac{i}{\hbar}\{A,H\}_-\psi\rangle = \int n_\psi(\vec{r})\,(\vec{r}\cdot\nabla)\,\frac{\delta E[n_\psi]}{\delta n_\psi(\vec{r})}\,d^3r = 3\,\Omega\,P(\Omega) \tag{10.27}$$

Wie sich anhand der Gln. (10.18), (10.22), (10.26), (10.27) erkennen läßt, liegt allen Funktionalgleichungen dasselbe Bildungsprinzip zugrunde. Ist B ein Operator der Menge {T,V,U,H}, so wird im wesentlichen immer der als Funktional der Dichte aufzufassende Erwartungswert $\langle\psi|\,\frac{i}{\hbar}\,\{A,B\}_-\,\psi\rangle$ mit dem Funktional

$\int n_\psi(\vec{r})(\vec{r}\cdot\nabla)\frac{\delta B[n_\psi]}{\delta n_\psi(\vec{r})}d^3r$ verknüpft. Hierbei ist $B[n_\psi] = \langle\psi|B\psi\rangle$

Mit Hilfe des Ehrenfest-Theorems folgt:

$$\langle\psi|\frac{i}{\hbar}\{H,A\}_-\psi\rangle = \frac{d}{dt}\langle\psi|A\psi\rangle \tag{10.28}$$

Dies bedeutet für Gl. (10.27):

$$\frac{d}{dt}A[n_\psi] = -\int n_\psi(\vec{r})(\vec{r}\cdot\nabla)\frac{\delta E[n_\psi]}{\delta n_\psi(\vec{r})}d^3r + 3\Omega P(\Omega) \tag{10.29}$$

mit $A[n_\psi] = \langle\psi|A\psi\rangle$.

Daraus ergibt sich eine weitere Eigenschaft der Größe K Gl. (10.11)

$$K = \frac{1}{2}\frac{d}{dt}A[n_\psi] - \frac{3}{2}\Omega P(\Omega) \tag{10.30}$$

d.h. sie gibt bis auf den Druckterm die Hälfte der Zeitableitung des Erwartungswertes des Virial-Operators $A = \frac{1}{2}\sum_{j=1}^{N}(\vec{r}_j\vec{p}_j + \vec{p}_j\vec{r}_j)$ an.

11. Zur Funktionalgleichung für $E_x[\gamma,\gamma^*]$ bei homogenen Zweiteilchenwechselwirkungen

Der auf der Dichtematrix 1. Ordnung $\gamma(\vec{r},\vec{r}')$ basierende funktionale Formalismus bietet gewisse Vorteile gegenüber der auf der Dichte $n(\vec{r})$ beruhenden Konzeption. Auf diesen Punkt sind wir bereits in §3 eingeganen. So ist in diesem Fall das Funktional der kinetischen Energie $T[\gamma]$ des wechselwirkenden Systems exakt bekannt. Folglich enthält das universelle Energiefunktional $E[\gamma]$ (siehe Gl. (3.19)), als einzigen unbekannten Energieanteil das Funktional der Austauschenergie $E_x[\gamma,\gamma^*]$. Darüber hinaus besteht in der Dichtematrixformulierung die Möglichkeit auch nicht-lokale äußere Potentiale einzubeziehen.

Im Vergleich zur Dichte $n(\vec{r})$ gibt die Dichtematrix $\gamma(\vec{r},\vec{r}')$ einen größeren Teil der Vieteilchenstruktur in expliziter Weise wieder. Aus diesem Grund sollte das Energiefunktional $E[\gamma]$ eine einfachere funktionale Struktur aufweisen als das entsprechende auf der Teilchendichte aufbauende Funktional $E[n]$. Denn anschaulich gesprochen fällt einem Teil der funktionalen Struktur von $E[n]$ die Aufgabe zu, jene in $n(\vec{r})$ implizit enthaltene Information über das Vielteilchensystem herauszuschälen, welcher von $\gamma(\vec{r},\vec{r}')$ bereits in expliziter Weise verkörpert wird. Für das Austauschenergiefunktional bedeutet dies, daß $E_x[\gamma,\gamma^*]$ von einfacherer Struktur als $E_x[n]$ sein sollte. Diesem Vorteil steht als Nachteil die größere Zahl an Koordinaten in $\gamma(\vec{r},\vec{r}')$ verglichen mit $n(\vec{r})$ gegenüber.

Bereits §4 konnte für das Austauschenergiefunktional $E_x[\gamma,\gamma^*]$ die universelle Funktionalgleichung Gl. (4.16) abgeleitet werden.

$$h_u E_x[\gamma,\gamma^*] - 2\int\left[\gamma(\vec{r}_1\vec{r}')(\vec{r}\cdot\nabla)\frac{\delta E_x[\gamma,\gamma^*]}{\delta\gamma(\vec{r}_1\vec{r}')} - \frac{\delta E_x[\gamma,\gamma^*]}{\delta\gamma^*(\vec{r}_1\vec{r}')}(\vec{r}\cdot\nabla)\gamma^*(\vec{r}_1\vec{r}')\right] d^3r\, d^3r' = 0 \qquad (11.1)$$

Der Gültigkeitsbereich dieser Beziehung umfaßt, wie wir zeigen konnten, wenigstens alle v-repräsentierbaren Dichtematrizen $\gamma(\vec{r},\vec{r}') \in R_{nl}$. Eine Ausdehnung diese Gültigkeitsbereiches auf alle Dichtematrizen, welche den Bedinungen des Coleman-Theorems

$\gamma(\vec{r},\vec{r}') \in M$ genügen, war möglich, sofern man sich auf die verallgemeinerte HK-Annahme (siehe §3) stützt. Während Gl. (11.1) die allgemeine Formulierung der Funktionalgleichung darstellt, läßt sich im Spezialfall endlicher Systeme noch eine zweite Formulierung gewinnen. Für jedes endliche System verschwindet die N-Teilchenfunktion und damit auch die Dichtematrix $\gamma(\vec{r},\vec{r}')$ im Unendlichen. Aus diesem Grund fällt nach partieller Integration der Gl. (11.1) ein Oberflächenintegral weg und man erhält den Ausdruck:

$$h_u E_x[\gamma,\gamma^*] + 2\int\left[\frac{\delta E_x[\gamma,\gamma^*]}{\delta\gamma(\vec{r},\vec{r}')}(\vec{r}\cdot\nabla)\gamma(\vec{r},\vec{r}') + \frac{\delta E_x[\gamma,\gamma^*]}{\delta\gamma^*(\vec{r},\vec{r}')}(\vec{r}\cdot\nabla)\gamma^*(\vec{r},\vec{r}')\right] d^3r\, d^3r'$$

$$+3\int\left[\frac{\delta E_x[\gamma,\gamma^*]}{\delta\gamma(\vec{r},\vec{r}')}\gamma(\vec{r},\vec{r}') + \frac{\delta E_x[\gamma,\gamma^*]}{\delta\gamma^*(\vec{r},\vec{r}')}\gamma^*(\vec{r},\vec{r}')\right] d^3r\, d^3r' \qquad (11.2)$$

Eine Vereinfachung läßt sich erreichen, wenn man davon ausgeht, daß E_x nicht von γ und γ^* getrennt, sondern nur vom Produkt abhängt. Man führt also die neue Variable

$$\chi(\vec{r},\vec{r}') := \gamma(\vec{r},\vec{r}')\gamma^*(\vec{r},\vec{r}') \qquad (11.3)$$

ein, die reell und symmetrisch ist

$$\chi(\vec{r},\vec{r}') = \chi^*(\vec{r},\vec{r}') \quad , \quad \chi(\vec{r},\vec{r}') = \chi(\vec{r}',\vec{r}) \qquad (11.4)$$

Entsprechend ist die Austauschenergie E_x ein Funktional von $\chi(\vec{r},\vec{r}')$:

$$E_x[\gamma,\gamma^*] = E_x[\chi] \qquad (11.5)$$

Ist $\chi(\vec{r},\vec{r}')$ die Variable im Austauschfunktional $E_x[\chi]$, dann lassen sich die Funktionalableitungen in folgender Weise formulieren:

$$\frac{\delta E_x[\chi]}{\delta\gamma(\vec{r},\vec{r}')} = \frac{\delta E_x[\chi]}{\delta\chi(\vec{r},\vec{r}')}\gamma^*(\vec{r},\vec{r}') \qquad (11.6)$$

$$\frac{\delta E_x[\chi]}{\delta\gamma^*(\vec{r},\vec{r}')} = \frac{\delta E_x[\chi]}{\delta\chi(\vec{r},\vec{r}')}\gamma(\vec{r},\vec{r}') \qquad (11.7)$$

Wegen dieser Relationen läßt sich die Funktionalgleichung Gl. (11.1) auf die wesentlich einfachere Form bringen:

$$h_u E_x[\chi] + 2 \int \chi(\vec{r},\vec{r}')(\vec{r}\cdot\nabla) \frac{\delta E_x[\chi]}{\delta \chi(\vec{r},\vec{r}')} d^3r\, d^3r' = 0 \qquad (11.8)$$

Für Dichtematrizen $\gamma(\vec{r},\vec{r}')$ bzw. $\chi(\vec{r},\vec{r}')$, welche im Unendlichen verschwinden, kann diese Beziehung durch partielle Integration übergeführt werden in

$$h_u E_x[\chi] + 6\int \chi(\vec{r},\vec{r}') \frac{\delta E_x[\chi]}{\delta \chi(\vec{r},\vec{r}')} d^3r\, d^3r' + 2\int \frac{\delta E_x[\chi]}{\delta \chi(\vec{r},\vec{r}')} (\vec{r}\cdot\nabla)\chi(\vec{r},\vec{r}') d^3r\, d^3r' = 0 \qquad (11.9)$$

Genügt ein Funktional $E_x[\chi]$ auf dieser Menge von Dichtematrizen der Skalenbeziehung

$$\lambda^{-h_u} E_x[\chi(\vec{r},\vec{r}')] = E_x[\lambda^6 \chi(\lambda\vec{r},\lambda\vec{r}')] \quad , \lambda > 0, \text{beliebig} \qquad (11.10)$$

dann läßt sich in Analogie zu Gl. (4.30) zeigen, daß solche Funktionale die Funktionalgleichung Gl. (11.9) erfüllen.

Auf der Grundlage von $\chi(\vec{r},\vec{r}')$ bietet sich für das Funktional $E_x[\chi]$ der Lösungsansatz an:

$$E_x[\chi] = \int f\left(\chi(\vec{r},\vec{r}'), u(\vec{r},\vec{r}')\right) d^3r\, d^3r' \qquad (11.11)$$

Wegen der von HK nachgewiesenen universellen funktionalen Struktur des Funktionals E_x muß der Integrand des Ansatzes Gl. (11.11) symmetrisch gegen Vertauschung von $\vec{r}$ und $\vec{r}'$ sein:

$$f\left(\chi(\vec{r},\vec{r}'), u(\vec{r},\vec{r}')\right) = f\left(\chi(\vec{r}',\vec{r}), u(\vec{r}',\vec{r})\right) \qquad (11.12)$$

Diese Symmetriebedingung ist aber wegen der Symmetrie von $\chi(\vec{r},\vec{r}')$ und $u(\vec{r},\vec{r}')$ trivialerweise erfüllt.

Der Lösungsansatz Gl. (11.11) in die Funktionagleichung Gl. (11.9) eingesetzt liefert mit der inzwischen wohlbekannten Lösungstechnik, wie wir im Anhang E zeigen, das Resultat:

$$E_x[\varkappa] = -\frac{1}{2}\int u^{-\left(\frac{6-h_u}{h_u}\right)}(\vec{r},\vec{r}')\, g\left(\varkappa^{\frac{1}{6}}(\vec{r},\vec{r}')\, u^{\frac{1}{h_u}}(\vec{r},\vec{r}')\right) d^3r\, d^3r' \qquad (11.13)$$

mit einer beliebigen Funktion g.

Diese Lösung werden wir im nächsten Paragraphen detailliert untersuchen.

Der Vollständigkeit halber sei aber auch eine Lösung der Funktionalgleichung Gl. (11.2) von $E_x[\gamma,\gamma^*]$ angegeben. Ein naheliegender Ansatz für die Austauschenergie $E_x[\gamma,\gamma^*]$ ist:

$$E_x[\gamma,\gamma^*] = \int f\left(\gamma(\vec{r},\vec{r}'),\gamma^*(\vec{r},\vec{r}'),u(\vec{r},\vec{r}')\right) d^3r\, d^3r' \qquad (11.14)$$

Die Universalität des Funktionals $E_x[\gamma,\gamma^*]$ erzwingt wieder die Symmetrie des Integranden in Gl. (11.14) gegen Vertauschung von $\vec{r}$ und $\vec{r}'$.

$$f\left(\gamma(\vec{r},\vec{r}'),\gamma^*(\vec{r},\vec{r}'),u(\vec{r},\vec{r}')\right) = f\left(\gamma(\vec{r}',\vec{r}),\gamma^*(\vec{r}',\vec{r}),u(\vec{r}',\vec{r})\right) \qquad (11.15)$$

Wegen der Symmetrie von $\gamma(\vec{r},\vec{r}')$ und $u(\vec{r},\vec{r}')$ bedeutet dies aber:

$$f\left(\gamma(\vec{r},\vec{r}'),\gamma^*(\vec{r},\vec{r}'),u(\vec{r},\vec{r}')\right) = f\left(\gamma^*(\vec{r},\vec{r}'),\gamma(\vec{r},\vec{r}'),u(\vec{r},\vec{r}')\right) \qquad (11.16)$$

Mit denselben Methoden die im Zusammenhang mit dem Lösungsansatz Gl. (11.11) im Anhang E benutzt wurden, läßt sich zeigen, daß der Ansatz Gl. (11.14) in die Funktionalgleichung Gl. (11.2) eingesetzt auf die Lösung führt:

$$E_x[\gamma,\gamma^*] = -\frac{1}{2}\int u^{-\left(\frac{6-h_u}{h_u}\right)}(\vec{r},\vec{r}')\, g\left(\gamma^{\frac{1}{3}}(\vec{r},\vec{r}')\, u^{\frac{1}{h_u}}(\vec{r},\vec{r}'),\gamma^{*\frac{1}{3}}(\vec{r},\vec{r}')\, u(\vec{r},\vec{r}')\right) d^3r\, d^3r' \qquad (11.17)$$

mit einer beliebigen Funktion g, für welche aber wegen Gl. (11.16) die Symmetriebedingung gelten muß:

$$g\left(\gamma^{\frac{1}{3}}(\vec{r},\vec{r}')\, u^{\frac{1}{h_u}}(\vec{r},\vec{r}'),\gamma^{*\frac{1}{3}}(\vec{r},\vec{r}')\, u^{\frac{1}{h_u}}(\vec{r},\vec{r}')\right) = g\left(\gamma^{*\frac{1}{3}}(\vec{r},\vec{r}')\, u^{\frac{1}{h_u}}(\vec{r},\vec{r}'),\gamma^{\frac{1}{3}}(\vec{r},\vec{r}')\, u^{\frac{1}{h_u}}(\vec{r},\vec{r}')\right) \qquad (11.18)$$

Die Funktionalgleichung für E_x legt in beiden Lösungen Gl.

(11.13) bzw. (11.17) nur die natürlichen Argumente der Funktionen g fest. Die Funktion g selbst bleibt bestimmt. Um die zunächst beliebige Funktion g weiter einzuschränken, hat man sich der Nebenbedingungen Gl. (5.18) bis (5.21) zu bedienen.
Wie ein Verlgeich von Gl. (5.17) und (5.15) mit der Lösung der Funktionalgleichung Gl. (11.13) bzw. (11.17) zeigt, läßt sich der "diagonale" Anteil $\Gamma(\vec{r},\vec{r}'|\vec{r},\vec{r}')$ der Dichtematrix 2. Ordnung darstellen als eine Funktion der Dichte $n(\vec{r}) = \gamma(\vec{r},\vec{r})$ und Dichtematrix 1. Ordnung $\gamma(\vec{r},\vec{r}')$:

$$\Gamma(\vec{r}_1\vec{r}'|\vec{r}_1\vec{r}') = \frac{1}{2}\left[n(\vec{r})n(\vec{r}') - u^{-\frac{6}{h_u(\vec{r}_1\vec{r}')}} g\left(\chi^{\frac{1}{6}}(\vec{r}_1\vec{r}')\, u^{\frac{1}{h_u(\vec{r}_1\vec{r}')}}\right)\right] \qquad (11.19)$$

bzw.

$$\Gamma(\vec{r}_1\vec{r}'|\vec{r}_1\vec{r}') = \frac{1}{2}\left[n(\vec{r})n(\vec{r}') - u^{-\frac{6}{h_u(\vec{r}_1\vec{r}')}} g\left(\chi^{\frac{1}{3}}(\vec{r}_1\vec{r}')\, u^{\frac{1}{h_u(\vec{r}_1\vec{r}')}}\, \chi^{*\frac{1}{3}}(\vec{r}_1\vec{r}')\, u^{\frac{1}{h_u(\vec{r}_1\vec{r}')}}\right)\right] \qquad (11.20)$$

Der Einfachheit halber wurden die Spinquantenzahlen s unterdrückt.

12. Untersuchung einer Lösung der Funktionalgleichung für $E_x[\chi]$ bei Coulomb-Wechselwirkung

Wir verfolgen jetzt das Ziel, die Funktion g in der Lösung Gl. (11.13) durch Verwertung der Nebenbedingungen für die Korrelationsfaktoren Gln. (5.18) bis (5.21) genauer zu bestimmen.

Die Untersuchungen seien hierbei auf den Spezialfall der Coulomb-Wechselwirkung

$$u(\vec{r}_1\vec{r}\,') = \frac{e^2}{|\vec{r}-\vec{r}\,'|} \qquad \text{und} \qquad h_u = -1 \tag{12.1}$$

beschränkt:

$$E_x[\chi] = -\frac{1}{2}\int \frac{e^2}{|\vec{r}-\vec{r}\,'|}\, g\left(\chi^{\frac{1}{6}}(\vec{r}_1\vec{r}\,')|\vec{r}-\vec{r}\,'|\right) d^3r\, d^3r' \tag{12.2}$$

Durch Neudefinition der Funktion g wurden gegenüber Gl. (11.13) multiplikative Konstanten der Art e^2 weggelassen.
Eine weitere einschränkende Maßnahme besteht in der Annahme, daß die Funktion g eine Taylorentwicklung nach ihrem "natürlichen Argument" $\chi^{\frac{1}{6}}(\vec{r},\vec{r}\,')|\vec{r}-\vec{r}\,'|$ besitzt. Also:

$$E_x[\chi] = -\frac{1}{2}\int \frac{e^2}{|\vec{r}-\vec{r}\,'|}\left[\sum_{\nu=0}^{\infty} c_\nu\, \chi^{\frac{\nu}{6}}(\vec{r}_1\vec{r}\,')|\vec{r}-\vec{r}\,'|^{(\nu-6)}\right] d^3r\, d^3r' \tag{12.3}$$

$c_\nu = konst.$

In einer spinabhängigen Formulierung lautet Gl. (12.3):

$$E_x[\chi] = -\frac{1}{2}\sum_s \int \frac{e^2}{|\vec{r}-\vec{r}\,'|}\, \alpha_{ss}(\vec{r}_1\vec{r}\,')\, d^3r\, d^3r' \tag{12.4}$$

mit der Funktion $\alpha_{ss}(\vec{r},\vec{r}\,')$:

$$\alpha_{ss}(\vec{r}_1\vec{r}\,') := \sum_{\nu=0}^{\infty} c_\nu^s\, \chi_{ss}^{\frac{\nu}{6}}(\vec{r}_1\vec{r}\,')|\vec{r}-\vec{r}\,'|^{(\nu-6)} \tag{12.5}$$

In Gl. (12.4) wurden Austauschenergiebeiträge von Teilchen mit unterschiedlichem Spin ignoriert, d.h.

$$\alpha_{ss'}(\vec{r}_1\vec{r}'_1) = 0 \quad \text{für } s \neq s' \tag{12.6}$$

Auf diesen Punkt sind wir bereits in §5 eingegangen. Die allgemeinen Aussagen Gl. (5.18) bis (5.21) zu den Korrelationsfaktoren $f_{ss'}(\vec{r},\vec{r}')$ können sofort auf die Funktion $\alpha_{ss'}(\vec{r},\vec{r}')$ übertragen werden. Wie man den Gln. (5.22) und (12.4) entnehmen kann, lautet der Zusammenhang von $\alpha_{ss'}(\vec{r},\vec{r}')$ und $f_{ss'}(\vec{r},\vec{r}')$:

$$\alpha_{ss'}(\vec{r}_1\vec{r}'_1) = n_s(\vec{r})\, n_{s'}(\vec{r}')\, f_{ss'}(\vec{r}_1\vec{r}'_1) \tag{12.7}$$

Schließlich gehen die Bedingungen Gl. (5.18) bis (5.21) über in:

I. Summenregel:

$$\int \alpha_{ss'}(\vec{r}_1\vec{r}')\, d^3r\, d^3r' = N_s\, \delta_{ss'} \tag{12.8}$$

$$\int \alpha_{ss'}(\vec{r}_1\vec{r}')\, d^3r' = n_s(\vec{r})\, \delta_{ss'} \tag{12.9}$$

II. Symmetriebedingung:

$$\alpha_{ss'}(\vec{r}_1\vec{r}'_1) = \alpha_{s's}(\vec{r}'_1\vec{r}) \tag{12.10}$$

III. Grenzfall verschwindender Korrelationen:

$$\alpha_{ss'}(\vec{r}_1\vec{r}'_1) \longrightarrow \delta_{ss'}\frac{1}{N_s}\, n_s(\vec{r})\, n_{s'}(\vec{r}') \quad \text{für } |\vec{r}-\vec{r}'| \longrightarrow \infty \tag{12.11}$$

IV. Pauliprinzip:

$$\alpha_{ss}(\vec{r}_1\vec{r}) = n_s(\vec{r})\, n_s(\vec{r}) \tag{12.12}$$

Diese Nebenbedingungen Gl. (12.8) bis (12.12) versetzen uns in die Lage, weitere Aussagen zu den in Gl. (12.5) auftretenden Summanden zu gewinnen.

Weil die Symmetriebedingung Gl. (12.10) bei unserem Ansatz immer erfüllt ist, wenden wir uns dem Pauli-Prinzip Gl. (12.12) zu. Es verlangt:

$$n_s(\vec{r})\, n_s(\vec{r}) = \lim_{\vec{r}' \to \vec{r}} \sum_{\nu=0}^{\infty} c_\nu^s \chi_{ss}^{\frac{\nu}{6}}(\vec{r},\vec{r}')\, |\vec{r}-\vec{r}'|^{(\nu-6)} \tag{12.13}$$

Physikalisch nicht erlaubte Divergenzen auf der rechten Seite dieser Gleichung können nur vermieden werden, wenn gilt:

$$c_\nu = 0 \quad \text{für alle} \quad \nu < 6 \tag{12.14}$$

Dieses Resultat führt auf:

$$n_s(\vec{r})\, n_s(\vec{r}) = c_6^s\, \chi_{ss}(\vec{r},\vec{r})$$

$$= c_6^s\, n_s(\vec{r})\, n_s(\vec{r}) \tag{12.15}$$

und damit:

$$c_6^s = 1 \tag{12.16}$$

Die Kenntnis der Konstanten c_6^ν ermöglicht es, die Austauschenergie $E\,[\chi]$ auf folgende Weise darzustellen:

$$E_x[\chi] = E_x^{HF}[\chi] + E_{xx}[\chi] \tag{12.17}$$

wobei:

$$E_x^{HF}[\chi] := -\frac{e^2}{2} \sum_s \int \frac{\chi_{ss}(\vec{r},\vec{r}')}{|\vec{r}-\vec{r}'|}\, d^3r\, d^3r' \tag{12.18}$$

$$= -\frac{e^2}{2} \sum_s \int \frac{\gamma_{ss}(\vec{r},\vec{r}')\, \gamma_{ss}^*(\vec{r},\vec{r}')}{|\vec{r}-\vec{r}'|}\, d^3r\, d^3r'$$

der erste Term der Entwicklung, genau die funktionale Struktur der Austauschenergie in der Hartree-Fock-Näherung hat und

$$E_{xx}[\chi] := -\frac{1}{2}\sum_{s}\sum_{\nu=7}^{\infty} c_\nu^s \int \frac{e^2}{|\vec{r}-\vec{r}'|}\, \chi_{ss}^{\frac{\nu}{6}}(\vec{r},\vec{r}')\,|\vec{r}-\vec{r}'|^{(\nu-6)}\, d^3r\, d^3r' \qquad (12.19)$$

die höheren Austauschterme enthält.
Es muß hier allerdings mit Nachdruck darauf hingewiesen werden, daß der Austauschenergeibeitrag $E_x^{HF}[\chi]$ ein Funktional der exakten Dichtematrix 1. Ordnung des N-Teilchenzustands ist. Dagegen handelt es sich bei der Dichtematrix, welche in der üblichen HF-Näherung der Austauschenergie auftritt, nur um eine Approximation der wirklichen Dichtematrix mit Hilfe einer Slater-Determinante. Insofern geht schon allein unser $E_x^{HF}[\chi]$ über die gewöhnliche HF-Näherung hinaus. Trotzdem werden wir im weiteren $E_x^{HF}[\chi]$ als HF-Näherung bezeichnen.

Alle über die (verallgemeinerte!) HF-Näherung hinausgehenden Austauschenergiebeiträge in Gl. (12.17) werden vom Funktional $E_{xx}[\chi]$ erfaßt.
Bevor wir fortfahren, das Austauschenergie-Funktional $E_x[\chi]$ nach Gl. (12.17) weiter festzulegen, wollen wir uns mit einer speziellen Eigenschaft der Dichtematrizen $\gamma(\vec{r},\vec{r}')$, der Idempotenz, beschäftigen.
Eine Dichtematrix $\gamma(\vec{r},\vec{r}') \in M$ heißt üblicherweise idempotent, wenn gilt:

$$\int \gamma(\vec{r}_1,\vec{r}_2)\,\gamma(\vec{r}_2,\vec{r}_3)\, d^3r_2 = \gamma(\vec{r}_1,\vec{r}_3) \qquad (12.20)$$

Benutzt man die Möglichkeit, $\gamma(\vec{r},\vec{r}')$ durch die natürlichen Orbitate (NO) darzustellen (siehe Gl. (3.10)), nämlich:

$$\gamma(\vec{r},\vec{r}') = \sum_j n_j\, \phi_j^*(\vec{r})\,\phi_j(\vec{r}')$$

so ergibt sich:
Eine N-Teilchen-Dichtematrix 1. Ordnung $\gamma(\vec{r},\vec{r}') \in M$ ist dann und nur dann idempotent, wenn genau N NO $\phi_j(\vec{r})$ vollständig besetzt

sind (d.h. $n_j = 1$) und wenn alle anderen NSO unbesetzt sind (d.h. $n_j = 0$).

Läßt sich die N-Teilchenwellenfunktion darstellen als eine Slaterdeterminante, gebildet aus irgendwelchen orthonormierten Einteilchenwellenfunktionen $\varphi_j(\vec{r})$, dann führt dies zwangsläufig auf eine idempotente Dichtematrix $\gamma(\vec{r},\vec{r}')$:

$$\gamma(\vec{r},\vec{r}') = \sum_{j=1}^{N} \varphi_j^*(\vec{r})\,\varphi_j(\vec{r}') \qquad (12.21)$$

Aufgrund des Coleman-Theorems sind die Einteilchenwellenfunktionen $\varphi_j(\vec{r})$ mit den NSO $\phi_j(\vec{r})$ zu identifizieren:

$$\phi_j(\vec{r}) \equiv \varphi_j(\vec{r})$$

Wir beschreiten nun den Weg in umgekehrter Richtung. Dazu geben wir uns eine idempotente Dichtematrix $\gamma(\vec{r},\vec{r}')$ vor

$$\gamma(\vec{r},\vec{r}') = \sum_{j=1}^{N} \phi_j^*(\vec{r})\,\phi_j(\vec{r}') \qquad (12.22)$$

und fragen nach der zugehörigen N-Teilchen-Wellenfunktion. Wegen der Definition der Dichtematrizen Gl. (3.1) ist es sofort einsichtig, daß verschiedene N-Teilchenwellenfunktionen im allgemeinen auf dieselbe Dichtematrix führen können. Wegen dieser Mehrdeutigkeit ist es nicht ohne weiteres möglich zu einer allgemeinen Grundzustandsdichtematrix die zugehörige Grundzustandswellenfunktion anzugeben. Anders stellt sich der Sonderfall idempotenter Dichtematrixen dar. Wie Löwdin [23] zeigen konnte, ist die Idempotenz einer Dichtematrix $\gamma(\vec{r},\vec{r}')$ nicht nur eine notwendige (siehe Gl. (12.21)), sondern auch eine hinreichende Bedingung dafür, daß als zugehörige N-Teilchenwellenfunktion nur eine Slaterdeterminante aufgebaut aus den NO von $\gamma(\vec{r},\vec{r}')$ in Frage kommt.

Der Begriff der Idempotenz erlaubt es, die Menge der Dichtematrizen $\gamma(\vec{r},\vec{r}')$ ε M von N-Teilchen-Fermionen-Systemen in zwei Klassen einzuteilen:

1. Klasse: Menge der idempotenten Dichtematrizen $\gamma(\vec{r},\vec{r}')$

2. Klasse: Menge der nicht-idempotenten Dichtematrizen $\gamma(\vec{r},\vec{r}')$

Wir werden diese Klasseneinteilung verwenden, um die Struktur des Funktionals $E_x[\chi]$ zu untersuchen.

Wir fahren fort mit der weiteren Festlegung von E $[\chi]$ bzw. $\alpha_{ss}(\vec{r},\vec{r}')$, indem wir von der Summenregel Gl. (12.9) Gebrauch machen.

$$n_s(\vec{r}) = \int \alpha_{ss}(\vec{r},\vec{r}')\, d^3r' \qquad (12.23)$$

$$= \int \chi_{ss}(\vec{r},\vec{r}')\, d^3r' + \sum_{\nu=7}^{\infty} c_\nu^s \int \chi_{ss}^{\frac{\nu}{6}}(\vec{r},\vec{r}')\,|\vec{r}-\vec{r}'|^{(\nu-6)}\, d^3r'$$

für alle $\vec{r} \in \mathbb{R}^3$.

Ist eine Dichtematrix $\gamma_{ss}(\vec{r},\vec{r}')$ bzw. $\chi_{ss}(\vec{r},\vec{r}')$ vorgegeben, so dient uns obige Beziehung als Bestimmungsgleichung für die zugehörigen Konstanten c_ν^s. Weil Gl. (12.23) für alle $\vec{r} \in \mathbb{R}^3$ erfüllt sein muß, kann durch die Wahl verschiedener Punkte $\vec{r}$ jede gewünschte Zahl von Gleichungen aufgestellt werden, aus denen sich die entsprechende Zahl von Konstanten c_ν^s berechnen läßt. Sind diese Konstanten c_ν^s bekannt, dann liegt auch der Austauschenergiebeitrag $E_{xx}[\chi]$ nach Gl. (12.19) fest.

Zur 1. Klasse:
Bei idempotenten Dichtematrizen läßt sich die Summenregel Gl. (12.23) wegen

$$\int \chi_{ss}(\vec{r},\vec{r}')\, d^3r' = \int \gamma_{ss}(\vec{r},\vec{r}')\,\gamma_{ss}(\vec{r}',\vec{r})\, d^3r' = \gamma_{ss}(\vec{r},\vec{r}) = n_s(\vec{r}) \qquad (12.24)$$

vereinfachen zu:

$$\sum_{\nu=7}^{\infty} c_\nu^s \int \chi_{ss}^{\frac{\nu}{6}}(\vec{r},\vec{r}')\,|\vec{r}-\vec{r}'|^{(\nu-6)}\, d^3r' = 0 \quad \text{für alle } \vec{r} \in \mathbb{R}^3 \qquad (12.25)$$

Eine Lösung dieser Gleichung wird durch die folgende Wahl der Konstanten c_ν^S

$$c_\nu^S = 0 \qquad \text{für alle } \nu \geq 7 \tag{12.26}$$

erreicht. Da im vorliegenden Spezialfall die N-Teilchenwellenfunktion als Slaterdeterminante dargestellt werden kann, ist der HF-Ausdruck für die Austauschenergie exakt. Wegen des Wertes der Konstanten c_ν^S nach Gl. (12.26) verschwindet das Funktional $E_{xx}[\chi]$ Gl. (12.19) in unserem Modell identisch

$$E_{xx}[\chi] \equiv 0 \tag{12.27}$$

und das Austauschenergiefunktional reduziert sich folgerichtig auf den in diesem Sonderfall exakten HF-Ausdruck

$$E_x[\chi] \equiv E_x^{HF}[\chi] \tag{12.28}$$

Zur 2. Klasse:

Bei der Menge der nicht-idempotenten Dichtematrizen kann die Summenregel Gl. (12.23) nicht weiter vereinfacht werden. Wie schon erläutert bestimmt man die Austauschenergiebeiträge $E_{xx}[\chi]$ indem man die Konstanten c_ν^S, $\nu \geq 7$ über die Summenregel auffindet. Dazu bietet sich in dieser 2. Klasse von Dichtematrizen neben der im Zusammenhang mit Gl. (12.23) vorgestellten Technik ein least-square-Verfahren an. Ist also $\gamma_{ss}(\vec{r},\vec{r}')$ bzw. $\chi_{ss}(\vec{r},\vec{r}')$ eine beliebige Dichtematrix, dann findet man die zugehörigen Konstanten c_ν^S dadurch, daß die rechte Seite der Summenregel Gl. (12.23) der linken Seite im least-square-Sinne angepaßt wird. D.h. die c_ν^S, $\nu \geq 7$ sind die Lösungen des Gleichungssystems:

$$\frac{\partial}{\partial c_\nu^S}\int\left[n_s(\vec{r}) - \int \chi_{ss}(\vec{r},\vec{r}')\,d^3r' - \sum_{\nu \geq 7} c_\nu^S \int \chi_{ss}^{\frac{\nu}{6}}(\vec{r},\vec{r}')\,|\vec{r}-\vec{r}'|^{(\nu-6)}\,d^3r'\right]^2 d^3r \tag{12.29}$$

$$= 0$$

Sie legen $E_{xx}[\chi]$ nach Gl. (12.19) für die als bekannt vorausgesetzte Dichtematrix $\gamma_{ss}(\vec{r},\vec{r}')$ bzw. $\chi_{ss}(\vec{r},\vec{r}')$ fest. Daß der Beitrag $E_{xx}[\chi]$ für nicht-idempotente Dichtematrizen $\gamma_{ss}(\vec{r},\vec{r}')$ sicher von größerer Bedeutung ist, erkennt man, wenn man die Summenregel in der Version der Gl. (12.8) nochmals über $\vec{r}$ integriert:

$$N_s = \int \chi_{ss}(\vec{r}_1\vec{r}')\,d^3r\,d^3r' + \sum_{\nu=7}^{\infty} c_\nu^s \int \chi_{ss}^{\frac{\nu}{6}}(\vec{r}_1\vec{r}')\,|\vec{r}-\vec{r}'|^{(\nu-6)}\,d^3r\,d^3r' \tag{12.30}$$

Weil im Falle nicht-idempotenter Dichtematrizen für den ersten Summanden in Gl. (12.30) gilt:

$$\int \chi_{ss}(\vec{r}_1\vec{r}')\,d^3r\,d^3r' = \sum_i n_{i,s}^2 \leq \sum_i n_{i,s} = N_s \tag{12.31}$$

sind weitere Summanden zur Befriedigung der Summenregel unverzichtbar:

$$\sum_{\nu=7}^{\infty} c_\nu^s \int \chi_{ss}^{\frac{\nu}{6}}(\vec{r}_1\vec{r}')\,|\vec{r}-\vec{r}'|^{(\nu-6)}\,d^3r\,d^3r' \neq 0 \tag{12.32}$$

D.h. $E_{xx}[\chi]$ muß wesentliche Anteile der Austauschenergie enthalten. In dieser 2. Klasse von Dichtematrizen muß also der einfachste Näherungsansatz $E_x^{(1)}[\chi]$ des Funktionals $E_x[\chi]$ wenigstens einen über $E_x^{HF}[\chi]$ hinausgehenden Summanden aufweisen:

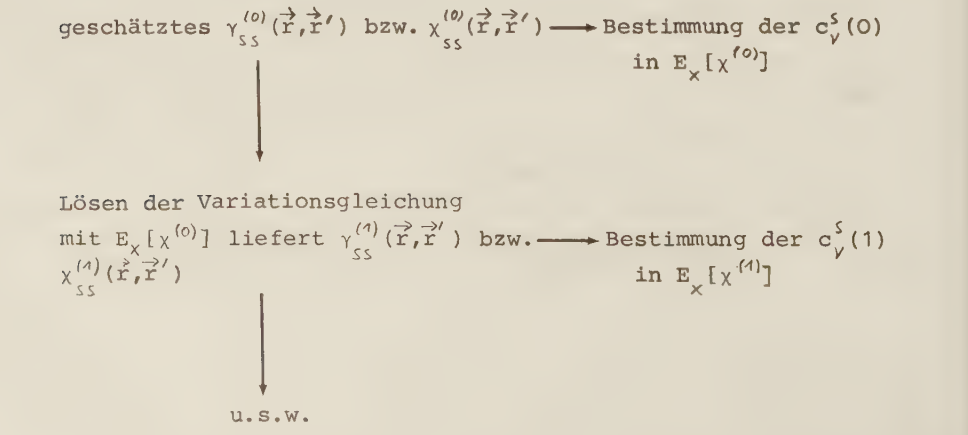
$$E_x^{(1)}[\chi] = E_x^{HF}[\chi] + \sum_s \left(-\frac{e^2}{2}\right) c_7^s \int \chi_{ss}^{\frac{7}{6}}(\vec{r}_1\vec{r}')\,d^3r\,d^3r' \tag{12.33}$$

mit

$$c_7^s = \frac{N_s - \int \chi_{ss}(\vec{r}_1\vec{r}')\,d^3r\,d^3r'}{\int \chi_{ss}^{\frac{7}{6}}(\vec{r}_1\vec{r}')\,|\vec{r}-\vec{r}'|\,d^3r\,d^3r'} \tag{12.34}$$

Nachdem wir die Struktur von $E_x[\chi]$ entsprechend der beiden Klassen von Dichtematrizen untersucht haben und die Bestimmungstechnik für die Konstanten c_v^s erläutert haben, wollen wir darstellen wie sich dies in ein Selbstkonsistenzverfahren einfügen läßt.

Der Ansatz für die Austauschenergie $E_x[\chi]$ nach Gl. (12.17) kann beispielsweise im Selbstkonsistenzverfahren nach Gl. (3.30), das direkt auf der Dichtematrix beruht, benutzt werden. In gleicher Weise läßt sich dieser Ansatz für $E_x[\chi]$ auch in das im §16 noch darzustellende Variationsverfahren einbetten, welches sich im Prinzip auf die NO stützt. Dazu geht man zunächst von einer geschätzten Dichtematrix $\gamma_{ss}^{(0)}(\vec{r},\vec{r}')$ bzw. $\varkappa_{ss}^{(0)}(\vec{r},\vec{r}')$ aus. Mit der oben vorgestellten Technik lassen sich über die Summenregel die im Funktional $E_x[\chi]$ auftretenden zugehörigen Konstanten $c_v^s(0)$ bestimmen. Sind die $c_v^s(0)$ gefunden, dann liegt $E_x[\chi^{(0)}]$ fest und die Variationsgleichung (z.B. Gl. (3.30)) kann gelöst werden. Das Resultat ist eine verbesserte Dichtematrix $\gamma_{ss}^{(1)}(\vec{r},\vec{r}')$ bzw. $\chi_{ss}^{(1)}(\vec{r},\vec{r}')$. Über die Summenregel ist man wieder in der Lage die zu $\gamma_{ss}^{(1)}(\vec{r},\vec{r}')$ bzw. $\chi_{ss}^{(1)}(\vec{r},\vec{r}')$ gehörenden korrigierten Konstanten $c_v^s(1)$ zu berechnen. Mit dem neuen Ausdruck für $E_x[\chi^{(1)}]$ wird das Iterationsverfahren wiederholt. Man iteriert bis die Selbstkonsistenz erreicht ist. Dem Wesen nach handelt es sich damit um ein zweifaches Selbstkonsistenzverfahren. Einmal wird bezüglich der Dichtematrix iteriert. Darüber hinaus streben wir auch die Selbstkonsistenz bezüglich der in $E_x[\chi]$ auftretenten Konstanten c_v^s an. Formal ausgedrückt hat der Iterationsverlauf also die Gestalt:



Wir beschließen diesen Paragraphen mit folgenden Bemerkungen:

I. Die Funktionalgleichung für $E_x[\chi]$ Gl. (11.1) versetzt uns in die Lage, Lösungen auf der Basis der exakten Dichtematrix 1. Ordnung $\gamma(\vec{r},\vec{r}')$ zu suchen. Wir sind nicht genötigt, wie z.B. beim üblichen HF-Ansatz, irgendwelche Annahmen über die N-Teilchenwellenfunktionen zu machen, um einen Ausdruck für $E_x[\chi]$ zu gewinnen.

II. Eine Taylorentwicklung des Funktionals $E_x[\chi]$ nach $\chi(\vec{r},\vec{r}')$ ergab, daß der erste Summand von der Funktionalen Gestalt des HF-Ausdrucks $E_x^{HF}[\chi]$ ist. Erwartungsgemäß wird hiermit der größte Teil der Austauschenergie erfaßt. Wahrscheinlich ist dies der Grund für den Erfolg der ursprünglichen HF-Näherung.

III. Das Austauschenergiefunktional $E_x[\chi]$ nach Gl. (12.17) enthält zunächst unbekannte Konstanten c_ν^s. Wir konnten allerdings zeigen, daß die Summenregel Gl. (12.23) die geeignete Relation ist, um zu jeder Dichtematrix $\gamma(\vec{r},\vec{r}') \in M$ die zugehörigen Konstanten c_ν^s zu berechnen und so $E_x[\chi]$ festzulegen. Aufgrund dieser Tatsache, waren wir in der Lage zur Lösung der Variationsgleichung (z.B. Gl. (3.30)) ein zweifaches Selbstkonsistenzverfahren zu formulieren. Die zweifache Selbstkonsistenz besteht darin, in jedem Iterationsschritt nicht nur eine verbesserte Dichtematrix zu bestimmen, sondern darüber hinaus auch die Konstanten c_ν^s in $E_x[\chi]$ zu korrigieren.

13. Vergleich der Kohn-Sham- und der Hartree-Fock-Näherung bei Coulombwechselwirkung

Die folgenden Untersuchungen seien eingeschränkt auf den Spezialfall der Coulombwechselwirkung.
Vergleicht man die Ergebnisse, welche bei der Berechnung elektronischer Strukturen nach dem KS- bzw. HF-Verfahren erzielt wurden, so findet man meistens, daß die Resultate nach dem KS-Verfahren der Realität näherkommen. Vor allem wenn es um die Erfassung von Trends geht, z.B. der Bindungsenergie der Atome durch das ganze Periodensystem, so liefert die KS-Näherung wesentlich zuverlässigere Antworten [33]. Die Überlegenheit des KS-Verfahrens gegenüber der HF-Näherung läßt sich im Lichte der Resultate aus §12 verstehen. Dazu fassen wir kurz die Voraussetzungen und die charakteristischen Eigenschaften der beiden Näherungsverfahren zusammen.

a. Die Kohn-Scham (KS) - Näherung
Der KS-Formalismus benutzt die Dichte $n(\vec{r})$ als zentrale Variable. Wir nehmen daher an, daß die einzelnen auftretenden Funktionale existieren. Kohn und Sham haben angenommen, es gäbe eine idempotente Dichtematrix 1. Ordnung $\gamma_s(\vec{r},\vec{r}')$

$$\gamma_s(\vec{r},\vec{r}') = \sum_{j=1}^{N} \varphi_j^*(\vec{r})\,\varphi_j(\vec{r}') \tag{13.1}$$

welche auf die tatsächliche Grundzustandsdichte $n(\vec{r})$ führt. Die Einteilchenorbitale $\varphi_j(\vec{r})$ werden KS-Orbitale genannt. Ist $\gamma(\vec{r},\vec{r}')$ die exakte Dichtematrix des N-Teilchen-Eigenzustands, so soll nach Kohn und Sham gelten:

$$\gamma_s(\vec{r},\vec{r}) = n(\vec{r}) = \gamma(\vec{r},\vec{r}) \tag{13.2}$$

Im allgemeinen werden aber die beiden Dichtematrizen selbst verschieden sein:

$$\gamma(\vec{r},\vec{r}') \neq \gamma_s(\vec{r},\vec{r}') \tag{13.3}$$

Dann differieren schließlich die exakte kinetische Energie $T[\gamma]$ und die kinetische Energie $T[\gamma_s]$ um die in Gl. (7.8) definierte Korrelationsenergie $E_c[n]$:

$$E_c[n] := T[\gamma] - T[\gamma_s]$$

$$= \int -\frac{\hbar^2}{2m}\Delta\gamma(\vec{r}',\vec{r})\Big|_{\vec{r}'=\vec{r}}\, d^3r - \int -\frac{\hbar^2}{2m}\Delta\gamma_s(\vec{r}',\vec{r})\Big|_{\vec{r}'=\vec{r}}\, d^3r$$

$$= T[n] - T_s[n] \qquad (13.4)$$

Das (als bekannt angenommene) Funktional $E_c[\gamma_s] = E_c[n]$ ist die Korrektur dafür, daß die exakte Dichtematrix $\gamma(\vec{r},\vec{r}')$ des betrachteten N-Teilchenzustands eventuell nicht idempotent ist. Das Wesen der KS-Näherung besteht also darin, den Variationsbereich der in der kinetischen Energie $T[\gamma]$ auftretenden Dichtematrix $\gamma(\vec{r},\vec{r}')$ auf idempotente Dichtematrizen $\gamma_s(\vec{r},\vec{r}')$ zu beschränken, aber den möglicherweise eintretenden Fehler durch Ergänzungen im Energiefunktional zu korrigieren. Ist in einem Spezialfall die exakte Dichtematrix 1. Ordnung $\gamma(\vec{r},\vec{r}')$ jedoch idempotent, d.h.

$$\gamma(\vec{r},\vec{r}') \equiv \gamma_s(\vec{r},\vec{r}') \qquad (13.5)$$

dann folgt:

$$T[n] = T[\gamma] = T[\gamma_s] = T_s[n] \qquad (13.6)$$

und die Korrelationsenergie E_c muß verschwinden:

$$E_c[n] = 0 \qquad (13.7)$$

Im Rahmen des KS-Formalismus, kann das Energiefunktional $E[n]$ nach Gl. (3.15) dargestellt werden als

$$E[n] = T_s[n] + E_c[n] + \int n(\vec{r})\,v(\vec{r})\,d^3r + \frac{e^2}{2}\int\frac{n(\vec{r})\,n(\vec{r}')}{|\vec{r}-\vec{r}'|}\,d^3r\,d^3r' + E_x[n] \qquad (13.8)$$

Die eigentliche und einzige Näherung des KS-Verfahrens besteht letztlich darin, daß die Funktionale $E_c[n]$ und $E_x[n]$ bzw. deren Summe nur näherungsweise bekannt sind.

b. Die Hartree-Fock (HF) - Näherung

Gestützt auf die Überlegungen der §§11 und 12 werden wir zeigen, daß der HF-Ansatz sich aus der Dichtematrixtheorie als einfache Näherung ergibt.

Benutzt man die exakte Dichtematrix $\gamma(\vec{r},\vec{r}')$ als Basisgröße, so ist das Funktional der kinetischen Energie $T[\gamma]$ bekannt. Eine Korrelationsenergie im Sinne der Definition Gl. (7.8) bzw. (13.4) tritt daher nicht auf. Lediglich das Funktional der Austauschenergie $E_x[\gamma,\gamma^*]$ ist nicht bekannt. Unsere Resultate aus §12 legen es nahe, die Austauschenergie aufzutrennen in den HF-Anteil $E_x^{HF}[\gamma,\gamma^*]$ und einen Rest $E_{xx}[\gamma,\gamma^*]$. Die Korrektur $E_{xx}[\gamma,\gamma^*]$ erfaßt diejenigen Austauschbeiträge, welche über den HF-Anteil $E_x^{HF}[\gamma,\gamma^*]$ hinausgehen.

Also:

$$E_x[\gamma,\gamma^*] = E_x^{HF}[\gamma,\gamma^*] + E_{xx}[\gamma,\gamma^*] \tag{13.9}$$

Schließlich erhält man für das Energiefunktional $E[\gamma]$:

$$E[\gamma] = T[\gamma] + \int n(\vec{r})\,v(\vec{r})\,d^3r + \frac{e^2}{2}\int \frac{n(\vec{r})\,n(\vec{r}')}{|\vec{r}-\vec{r}'|}\,d^3r\,d^3r' + E_x^{HF}[\gamma,\gamma^*] + E_{xx}[\gamma,\gamma^*] \tag{13.10}$$

Aus obigem, im Prinzip exaktem Energiefunktional $E[\gamma]$ ergibt sich die HF-Näherung, indem man den Korrekturbeitrag $E_{xx}[\gamma,\gamma^*]$ komplett vernachlässigt und damit das Energiefunktional abändert.

$$E^{HF}[\gamma] = T[\gamma] + \int n(\vec{r})\,v(\vec{r})\,d^3r + \frac{e^2}{2}\int \frac{n(\vec{r})\,n(\vec{r}')}{|\vec{r}-\vec{r}'|}\,d^3r\,d^3r' + E_x^{HF}[\gamma,\gamma^*] \tag{13.11}$$

Bei diesem Energiefunktional $E^{HF}[\gamma]$ handelt es sich eigentlich bereits um eine Verallgemeinerung der üblichen HF-Näherung, da hier beliebige, auch nicht-idempotente Dichtematrizen $\gamma(\vec{r},\vec{r}')$ zugelassen sind. In der üblichen HF-Näherung wird über die Approximation des Energiefunktionals durch $E^{HF}[\gamma]$ hinaus auch

noch $\gamma(\vec{r},\vec{r}')$ durch eine idempotente Dichtematrix $\gamma_s(\vec{r},\vec{r}')$

$$\gamma_s(\vec{r},\vec{r}') = \sum_{j=1}^{N} \varphi_j^*(\vec{r})\,\varphi_j(\vec{r}')$$

angenähert. Die Einteilchenorbitale $\varphi_j(\vec{r})$ werden hier als HF-Orbitale bezeichnet. Das Energiefunktional in der HF-Näherung lautet schließlich:

$$E^{HF}[\gamma_s] = T[\gamma_s] + \int n(\vec{r})\,v(\vec{r})\,d^3r + \frac{e^2}{2}\int \frac{n(\vec{r})\,n(\vec{r}')}{|\vec{r}-\vec{r}'|}\,d^3r\,d^3r' + E_x^{HF}[\gamma_s,\gamma_s^*] \qquad (13.12)$$

c. Ein Vergleich der beiden Näherungen

I. Wie wir gezeigt haben, wird im KS-Verfahren kein Energieanteil vernachlässigt. Erfaßt man den Hauptanteil der kinetischen Energie T[n] durch $T_s[n]$, so führt man das Korrelationsenergiefunktional $E_c[n]$ ein, um das Energiefunktional E[n] insgesamt nicht abzuändern. Unklarheit herrscht in der KS-Näherung nur bezüglich der Güte der bisher bekannten und benutzten Näherungsfunktionale $E_x[n]$ und $E_c[n]$.
Anders stellt sich das HF-Verfahren dar. Zum einen wird das Energiefunktional $E[\gamma]$ abgeändert indem man einen Teil der Austauschenergie $E_{xx}[\gamma,\gamma^*]$ komplett vernachlässigt. Zum anderen entsteht durch die Ersetzung von $\gamma(\vec{r},\vec{r}')$ durch die idempotente Dichtematrix $\gamma_s(\vec{r},\vec{r}')$ eine weitere numerische Diskrepanz zwischen $E[\gamma]$ und $E^{HF}[\gamma]$. Denn selbst wenn wir annehmen, daß $\gamma(\vec{r},\vec{r}')$ und $\gamma_s(\vec{r},\vec{r}')$ zur selben Dichte $n(\vec{r})$ führen:

$$\gamma(\vec{r},\vec{r}) = n(\vec{r}) = \gamma_s(\vec{r},\vec{r})$$

gilt im allgemeinen:

$$T[\gamma] \neq T[\gamma_s] \qquad \text{bzw.} \qquad E_x^{HF}[\gamma,\gamma^*] \neq E_x^{HF}[\gamma_s,\gamma_s^*] \qquad (13.13)$$

Wollte man das HF-Verfahren dem KS-Verfahren angleichen und die möglicherweise durch die Einschränkung des Variationsbereichs von $\gamma(\vec{r},\vec{r}')$ auf idempotente Dichtematrizen $\gamma_s(\vec{r},\vec{r}')$

entstehenden Fehler korrigieren, dann hätte man zum HF-Energiefunktional $E^{HF}[\gamma_s]$ weitere Bestandteile hinzuzufügen. Hierbei wäre das Funktional der Korrelationsenergie $E_c[\gamma_s]$ zu berücksichtigen, das zusammen mit $T[\gamma_s]$ die kinetische Energie $T[\gamma]$ erfaßt:

$$T[\gamma] = T[\gamma_s] + E_c[\gamma_s] \tag{13.14}$$

Selbstverständlich sollte $E_c[\gamma_s]$ verschwinden, wenn $\gamma(\vec{r},\vec{r}')$ idempotent ist (siehe Gl. (13.5) bis (13.7)). Des weiteren hätte man ein Funktional $E_{xx}[\gamma_s, \gamma_s^*]$ zu beachten, welches die über $E_x^{HF}[\gamma_s, \gamma_s^*]$ hinausgehenden Austauschbeiträge beschreibt:

$$E_x[\gamma,\gamma^*] = E_x^{HF}[\gamma_s,\gamma_s^*] + E_{xx}[\gamma_s,\gamma_s^*] \tag{13.15}$$

Schließlich wäre das der KS-Näherung angeglichene Energiefunktional auf der Basis von $\gamma_s(\vec{r},\vec{r}')$ von der formalen Gestalt:

$$E[\gamma_s] = T[\gamma_s] + E_c[\gamma_s] + \int n(\vec{r})\, v(\vec{r})\, d^3r + \frac{e^2}{2}\int \frac{n(\vec{r})\, n(\vec{r}')}{|\vec{r}-\vec{r}'|}\, d^3r\, d^3r'$$

$$+ E_x^{HF}[\gamma_s,\gamma_s^*] + E_{xx}[\gamma_s,\gamma_s^*] \tag{13.16}$$

Approximationsansätze für die Funktionale $E_c[\gamma_s]$ und $E_{xx}[\gamma_s, \gamma_s^*]$ sind nicht bekannt.

II. Ist in einem Spezialfall die Grundzustandsdichtematrix $\gamma(\vec{r},\vec{r}')$ idempotent , d.h.

$$\gamma(\vec{r},\vec{r}') \equiv \gamma_s(\vec{r},\vec{r}') \tag{13.17}$$

dann verschwinden, wie wir gesehen haben die Korrelationsenergiebeiträge E_c. In diesem Fall müßte die HF-Näherung von sehr guter Qualität sein und sollte darüber hinaus bessere Resultate als die KS-Näherung liefern. Denn die Ansätze für $E_X[n]$ in Gl. (13.8), welche bisher im Gebrauch sind, erreichen nicht die Güte des HF-Ausdrucks für die Austauschenergie $E_X^{HF}[\gamma]$.

III. Im allgemeinen wird die Grundzustandsdichtematrix allerdings nicht idempotent sein. In diesem Fall sind die Energieanteile $E_c[\gamma_S]$ und $E_{xx}[\gamma_S]$, welche beim HF-Verfahren vernachlässigt werden, sicher von Bedeutung. Deshalb wird die KS-Näherung die Qualität der HF-Näherung übertreffen.

14. Die Funktionalgleichungen für $E_x[\gamma,\gamma^*]$ und $E_x[n]$ bei beliebigen Zweiteilchenwechselwirkungen

Wir dehnen nun unsere Untersuchungen, welche bisher auf homogene Zweiteilchenwechselwirkungen beschränkt waren, aus auf beliebige, spinunabhängige Zweiteilchenwechselwirkungen $u(\vec{r},\vec{r}')$.

Bereits in Gl. (2.41) bzw. (2.42) haben wir das allgemeine Virial-Theorem für diesen Fall formuliert. Mittels der Dichtematrizen 1. und 2. Ordnung (siehe §3) gilt:

$$2T[\gamma] - \int_\Omega \Gamma(\vec{r}_1\vec{r}_1'|\vec{r}_1\vec{r}_1')\left[(\vec{r}\cdot\nabla)+(\vec{r}'\cdot\nabla')\right] u(\vec{r}_1\vec{r}_1')\, d^3r\, d^3r' - \int_\Omega \gamma(\vec{r}_1\vec{r}_1')(\vec{r}\cdot\nabla)v(\vec{r}_1\vec{r}_1')\, d^3r\, d^3r' + \int_\Omega v(\vec{r}_1\vec{r}_1')(\vec{r}\cdot\nabla)\gamma(\vec{r}_1\vec{r}_1')\, d^3r\, d^3r' = 3\Omega P(\Omega) \tag{14.1}$$

Wir erinnern uns daran, daß das HK-Theorem einen eineindeutigen Zusammenhang zwischen der N-Teilchenwellenfunktion $\psi(\vec{r}_1,\ldots,\vec{r}_N)$ und der Dichtematrix $\gamma(\vec{r},\vec{r}')$ des Grundzustands nachweist. Beschränkt man sich auf lokale äußere Potentiale, so kann diese eineindeutige Beziehung sogar auf die Grundzustandsdichte $n(\vec{r})$ ausgedehnt werden:

$$n(\vec{r}) \xleftrightarrow{\text{eineindeutig}} \gamma(\vec{r}_1\vec{r}_1') \text{ bzw. } \chi(\vec{r}_1\vec{r}_1') \xleftrightarrow{\text{eineindeutig}} \psi(\vec{r}_1,\ldots,\vec{r}_N) \tag{14.2}$$

Folglich muß erst recht eine eineindeutige Beziehung zwischen der Dichtematrix 2. Ordnung $\Gamma(\vec{r}_1,\vec{r}_2|\vec{r}_1',\vec{r}_2')$ (siehe Gl. (3.1)) und der Dichtematrix 1. Ordnung $\gamma(\vec{r},\vec{r}')$ bestehen. In Gegenwart lokaler äußerer Potentiale gilt dieser Zusammenhang wie schon in Gl. (14.2) auch für die Dichte $n(\vec{r})$:

$$n(\vec{r}) \xleftrightarrow{\text{eineindeutig}} \gamma(\vec{r}_1\vec{r}_1') \text{ bzw. } \chi(\vec{r}_1\vec{r}_1') \xleftrightarrow{\text{eineindeutig}} \Gamma(\vec{r}_1\vec{r}_2|\vec{r}_1'\vec{r}_2') \tag{14.3}$$

Macht man von der Möglichkeit Gebrauch, den "diagonalen" Anteil der Dichtematrix 2. Ordnung $\Gamma(\vec{r},\vec{r}'|\vec{r},\vec{r}')$ mit der Funktion $\alpha(\vec{r},\vec{r}')$

bzw. den Korrelationsfaktoren $f(\vec{r},\vec{r}')$ nach Gl. (12.7) darzustellen als:

$$\Gamma(\vec{r}_1\vec{r}'_1|\vec{r}_1\vec{r}'_1) = \frac{1}{2}\left[n(\vec{r})n(\vec{r}') - \alpha(\vec{r}_1\vec{r}'_1)\right] \tag{14.4}$$

mit

$$\alpha(\vec{r}_1\vec{r}'_1) := n(\vec{r})n(\vec{r}')f(\vec{r}_1\vec{r}'_1) \tag{14.5}$$

so überträgt sich die Eineindeutigkeit der Beziehung Gl. (14.3) auch auf die Funktion $\alpha(\vec{r},\vec{r}')$ bzw. die Korrelationsfaktoren $f(\vec{r},\vec{r}')$

$$\gamma(\vec{r}_1\vec{r}'_1) \text{ bzw. } \chi(\vec{r}_1\vec{r}'_1) \longleftrightarrow \alpha(\vec{r}_1\vec{r}'_1)$$
$$\text{eineindeutig} \tag{14.6}$$
$$n(\vec{r}) \longleftrightarrow f(\vec{r}_1\vec{r}'_1)$$

Dieser Zusammenhang zwischen $\alpha(\vec{r},\vec{r}')$ und $\gamma(\vec{r},\vec{r}')$, $\gamma^*(\vec{r},\vec{r}')$ wird dadurch zum Ausdruck gebracht, daß $\alpha(\vec{r},\vec{r}',[\gamma,\gamma^*])$ noch in funktionaler Weise von $\gamma(\vec{r},\vec{r}')$, $\gamma^*(\vec{r},\vec{r}')$ abhängen kann. Wir schreiben daher:

$$\alpha(\vec{r}_1\vec{r}'_1[\gamma,\gamma^*]) := \alpha(\vec{r}_1\vec{r}'_1) \tag{14.7}$$

In gleicher Weise erfassen wir die funktionale Abhängigkeit der Korrelationsfaktoren $f(\vec{r},\vec{r}')$ von der Dichte $n(\vec{r})$ durch die Schreibweise:

$$f(\vec{r}_1\vec{r}'_1[n]) := f(\vec{r}_1\vec{r}'_1) \tag{14.8}$$

Gestützt auf die Gln. (14.4) und (14.5) war es möglich die gesamte innere potentielle Energie in einen klassischen Wechselwirkungsanteil und einen Austauschanteil (siehe Gl. (5.16)) aufzuspalten. Die so erfaßte Austauschenergie E_x befand sich in Übereinstimmung mit unserer Definitionsgleichung Gl. (3.14).
Als zentrale Variable sei zunächst $\gamma(\vec{r},\vec{r}')$ bzw. $\chi(\vec{r},\vec{r}') = \gamma(\vec{r},\vec{r}')\cdot\gamma^*(\vec{r},\vec{r}')$ zugrunde gelegt. Soweit dies möglich ist, benutzen wir aber auch $\mathbf{n}(\vec{r}) = \gamma(\vec{r},\vec{r})$ als Abkürzung. Die Aufspaltung der Dichtematrix 2. Ordnung $\Gamma(\vec{r},\vec{r}'|\vec{r},\vec{r}')$ in Gl. (14.4) kann genutzt werden, um dem allgemeinen Virial-Theorem Gl. (14.1) die Form zu geben:

$$2T[\gamma] - \frac{1}{2}\int_{\Omega} n(\vec{r})\,n(\vec{r}')\left[(\vec{r}\cdot\nabla)+(\vec{r}'\cdot\nabla')\right]u(\vec{r},\vec{r}')\,d^3r\,d^3r'$$

$$-\left(-\frac{1}{2}\right)\int_{\Omega}\alpha(\vec{r},\vec{r}',[\gamma,\gamma^*])\left[(\vec{r}\cdot\nabla)+(\vec{r}'\cdot\nabla')\right]u(\vec{r},\vec{r}')\,d^3r\,d^3r' - \int_{\Omega}\gamma(\vec{r},\vec{r}')(\vec{r}\cdot\nabla)v(\vec{r},\vec{r}')\,d^3r\,d^3r'$$

$$+\int_{\Omega} v(\vec{r}',\vec{r})(\vec{r}\cdot\nabla)\gamma(\vec{r}',\vec{r})\,d^3r\,d^3r' = 3\Omega P(\Omega) \qquad (14.9)$$

Zur Ableitung des Virial-Theorems im Dichtematrix (DM)-Formalismus können alle Überlegungen und Rechenschritte von §4 übernommen werden. Lediglich der Schritt von Gl. (4.6) zu Gl. (4.7) kann nicht mehr vollzogen werden, da jetzt entsprechend unseren Voraussetzungen keine Homogenitätsbeziehung Gl. (2.4) vorliegt. Macht man also anstelle von Gl. (4.7) lediglich Gebrauch von Gl. (4.6), so zeigt sich schließlich, daß das Virial-Theorem im DM-Konzept die Darstellung besitzt:

$$2T[\gamma] - \frac{1}{2}\int_{\Omega} n(\vec{r})\,n(\vec{r}')\left[(\vec{r}\cdot\nabla)+(\vec{r}'\cdot\nabla')\right]u(\vec{r},\vec{r}')\,d^3r\,d^3r'$$

$$-2\int_{\Omega}\left[\gamma(\vec{r},\vec{r}')(\vec{r}\cdot\nabla)\frac{\delta E_x[\gamma,\gamma^*]}{\delta\gamma(\vec{r},\vec{r}')} - \frac{\delta E_x[\gamma,\gamma^*]}{\delta\gamma^*(\vec{r},\vec{r}')}(\vec{r}\cdot\nabla)\gamma^*(\vec{r},\vec{r}')\right]d^3r\,d^3r'$$

$$-\int_{\Omega}\gamma(\vec{r},\vec{r}')(\vec{r}\cdot\nabla)v(\vec{r},\vec{r}')\,d^3r\,d^3r' + \int_{\Omega} v(\vec{r}',\vec{r})(\vec{r}\cdot\nabla)\gamma(\vec{r}',\vec{r})\,d^3r\,d^3r'$$

$$= 3\Omega P(\Omega) \qquad (14.10)$$

Zu beachten ist hierbei die explizite Gestalt des Funktionals der Austauschenergie $E_x[\gamma,\gamma^*]$ aufgrund der Gl. (14.4) bzw. (14.7):

$$E_x[\gamma,\gamma^*] = -\frac{1}{2}\int_{\Omega}\alpha(\vec{r},\vec{r}',[\gamma,\gamma^*])\,u(\vec{r},\vec{r}')\,d^3r\,d^3r' \qquad (14.11)$$

Ein Vergleich der beiden Versionen des Virial-Theorems Gl. (14.9) und (14.10) führt mit der inzwischen mehrfach vorgestellten Argumentationstechnik (siehe §4) auf die mindestens für alle v - repräsentierbaren Dichtematrizen $\gamma(\vec{r},\vec{r}') \in R_{N\Omega}$ geltende Funktional-

gleichung:

$$\frac{1}{2}\int_{\Omega}\alpha(\vec{r}_1\vec{r}_1'[\gamma_1\gamma^*])[(\vec{r}\cdot\nabla)+(\vec{r}'\cdot\nabla')]\,u(\vec{r}_1\vec{r}')\,d^3r\,d^3r'$$

$$+2\int_{\Omega}\left[\gamma(\vec{r}_1\vec{r}')(\vec{r}\cdot\nabla)\frac{\delta E_x[\gamma,\gamma^*]}{\delta\gamma(\vec{r}_1\vec{r}')}-\frac{\delta E_x[\gamma,\gamma^*]}{\delta\gamma^*(\vec{r}_1\vec{r}')}(\vec{r}\cdot\nabla)\gamma^*(\vec{r}_1\vec{r}')\right]d^3r\,d^3r'=0 \qquad (14.12)$$

Eine Ausdehnung des Gültigkeitsbereichs $R_{n\ell}$ dieser Funktionalgleichung auf die Menge M aller den Bedingungen des Coleman-Theorems genügenden Dichtematrizen ist möglich, wenn man sich der verallgemeinerten HK-Annahme bedient (siehe hierzu die Diskussion in §4).

Greift man auf die explizite Darstellung von $F_x[\gamma,\gamma^*]$ nach Gl. (14.11) zurück, so lautet die Funktionalgleichung:

$$\frac{1}{2}\int_{\Omega}\alpha(\vec{r}_1\vec{r}_1'[\gamma_1\gamma^*])[(\vec{r}\cdot\nabla)+(\vec{r}'\cdot\nabla')]\,u(\vec{r}_1\vec{r}')\,d^3r\,d^3r'$$

$$+2\int_{\Omega}\gamma(\vec{r}_1\vec{r}')(\vec{r}\cdot\nabla)\left[(-\tfrac{1}{2})\int_{\Omega}u(\vec{r}_{11}\vec{r}_2)\frac{\delta\alpha(\vec{r}_{11}\vec{r}_{21}[\gamma_1\gamma^*])}{\delta\gamma(\vec{r}_1\vec{r}')}d^3r_1\,d^3r_2\right]d^3r\,d^3r' \qquad (14.13)$$

$$-2\int_{\Omega}\left[(-\tfrac{1}{2})\int_{\Omega}u(\vec{r}_{11}\vec{r}_2)\frac{\delta\alpha(\vec{r}_{11}\vec{r}_{21}[\gamma_1\gamma^*])}{\delta\gamma^*(\vec{r}_1\vec{r}')}d^3r_1\,d^3r_2\right](\vec{r}\cdot\nabla)\gamma^*(\vec{r}_1\vec{r}')\,d^3r\,d^3r'=0$$

Damit wurde das angestrebte Ziel, eine Funktionalgleichung für $E_x[\gamma,\gamma^*]$ bei beliebiger Zweiteilchenwechselwirkung abzuleiten, erreicht. Im Grunde genommen ist Gl. (14.13) allerdings eine Funktionalgleichung für $\alpha(\vec{r},\vec{r}',[\gamma,\gamma^*])$, aber aus der Kenntnis von $\alpha(\vec{r},\vec{r}',[\gamma,\gamma^*])$ folgt über Gl. (14.11) sofort die Struktur des Funktionals $E_x[\gamma,\gamma^*]$.

Um der Vollständigkeit zu genügen, geben wir die der Gl. (14.13) entsprechende Beziehung an, wenn nicht $\gamma(\vec{r},\vec{r}')$ und $\gamma^*(\vec{r},\vec{r}')$ sondern $\chi(\vec{r},\vec{r}')$ als Grundgröße benutzt wird. In diesem Fall hängt $\alpha(\vec{r},\vec{r}',[\chi])$ in funktionaler Weise von $\chi(\vec{r},\vec{r}')$ ab. Anstatt der Beziehung Gl. (14.13) gilt nun die Funktionalgleichung:

$$-\int_{\Omega} \alpha(\vec{r},\vec{r}'_1[\chi])\left[(\vec{r}\cdot\nabla)+(\vec{r}'\cdot\nabla')\right] u(\vec{r}_1,\vec{r}')\, d^3r\, d^3r'$$

$$+2\int_{\Omega} \chi(\vec{r}_1,\vec{r}')(\vec{r}\cdot\nabla)\left[\int_{\Omega} u(\vec{r}_{12},\vec{r}_2)\,\frac{\delta\alpha(\vec{r}_{12},\vec{r}_{22}[\chi])}{\delta\chi(\vec{r}_1,\vec{r}')}\, d^3r_2\, d^3r_2\right] d^3r\, d^3r' = 0 \qquad (14.14)$$

Durch die Beschränkung auf lokale äußere Potentiale wird es möglich, anstatt der Dichtematrix $\gamma(\vec{r},\vec{r}')$ auch die Dichte $n(\vec{r})$ als Variable zu verwenden. Schließlich kann mit Hilfe der in §4 vorgestellten Methode aus der Funktionalgleichung für $E_x[\gamma,\gamma^*]$ die Funktionalgleichung für $E_x[n]$ abgeleitet werden. Schenkt man der Gl. (14.5) und (14.8) Beachtung, so ergibt sich als Pendant zu Gl. (4.27)

$$-\frac{1}{2}\int_{\Omega} n(\vec{r})\,n(\vec{r}')\, f(\vec{r}_1,\vec{r}'_1[n])\left[(\vec{r}\cdot\nabla)+(\vec{r}'\cdot\nabla')\right] u(\vec{r}_1,\vec{r}')\, d^3r\, d^3r'$$

$$-\int_{\Omega} n(\vec{r})(\vec{r}\cdot\nabla)\,\frac{\delta E_x[n]}{\delta n(\vec{r})}\, d^3r = 0 \qquad (14.15)$$

Nimmt man auf die explizite Darstellung von $E_x[n]$

$$E_x[n] = -\frac{1}{2}\int_{\Omega} n(\vec{r})\,n(\vec{r}')\, f(\vec{r}_1,\vec{r}'_1[n])\, u(\vec{r}_1,\vec{r}')\, d^3r\, d^3r' \qquad (14.16)$$

Bezug, so geht Gl. (14.15) in den Ausdruck über:

$$\int_{\Omega} n(\vec{r})\,n(\vec{r}')\, u(\vec{r}_1,\vec{r}')\left[(\vec{r}\cdot\nabla)+(\vec{r}'\cdot\nabla')\right] f(\vec{r}_1,\vec{r}'_1[n])\, d^3r\, d^3r'$$

$$+\int_{\Omega} n(\vec{r})(\vec{r}\cdot\nabla)\left[\int_{\Omega} n(\vec{r}_1)\,n(\vec{r}_2)\,u(\vec{r}_{12},\vec{r}_2)\,\frac{\delta f(\vec{r}_{12},\vec{r}_{22}[n])}{\delta n(\vec{r})}\, d^3r_2\, d^3r_2\right] d^3r = 0 \qquad (14.17)$$

Die obige Funktionalgleichung für $E_x[n]$ in Dichteformalismus ist im eigentlichen Sinne eine Beziehung für die Korrelationsfaktoren $f(\vec{r},\vec{r}',[n])$.

Wie wir zeigen konnten, entsteht durch die Ausdehnung unserer Betrachtungen auch auf beliebige, d.h. nicht-homogene Zweiteilchenwechselwirkungen keine grundsätzliche Schwierigkeit. Allerdings geht die Berücksichtigung beliebiger Wechselwirkungen zu Lasten der Einfachheit der Funktionalgleichung des entsprechenden Austauschenergiefunktionals.

Wir beschließen diesen Paragraphen mit vier wichtigen Bemerkungen, welche den Zusammenhang mit den bisherigen Untersuchungen herstellt:

I. Ist die Zweiteilchenwechselwirkung $u(\vec{r},\vec{r}')$ homogen vom Grade h_u (siehe Gl. (2.4)), so reduzieren sich die Funktionalgleichungen Gl. (14.13), (14.14) und (14.17) auf die korrespondierenden Beziehungen in §4.

II. Die Überlegungen der §§7 und 8 gelten auch dann, wenn die Zweiteilchenwechselwirkung $u(\vec{r},\vec{r}')$ von beliebiger Natur ist. Insbesondere sind die Funktionalgleichungen für die Korrelationsenergie $E_c[n]$ Gl. (7.22) und für die kinetische Energie $T[n]$ Gl. (8.5) weiterhin richtig.

III. Mit Hilfe der Gln. (5.15) und (5.16) ist es leicht einzusehen, daß Gl. (10.26), welche den Zusammenhang zwischen dem Kommutator $\frac{i}{h}\{A,U\}_-$ und der Funktionalableitung $\frac{\delta U[n]}{\delta n(\vec{r})}$ vermittelt, auch für beliebige Wechselwirkungen $u(\vec{r},\vec{r}')$ Gültigkeit hat. Aus Gl. (10.26) kann Gl. (14.15) abgeleitet werden und umgekehrt.

IV. Bei beliebigen Zweiteilchenwechselwirkungen $u(\vec{r},\vec{r}')$ ist es nicht mehr möglich, eine einfache Skalierungsgleichung für $E_x[n]$ bzw. $E_x[\chi]$ in der Art der Gl. (4.29) bzw. (11.10) anzugeben.

Eine Lösung der Funktionalgleichung Gl. (14.17) in der nur für endliche Systeme gültigen partiell integrierten Form wird im Anhang F vorgestellt.

15. Weitere Bemerkungen zur Funktionalgleichung für $E_x[n]$

In den vorigen Paragraphen wurde mehrfach darauf hingewiesen, daß es sich bei der ursprünglichen Form der Funktionalgleichung (siehe Gln. (4.16), (4.27) aber auch (14.12), (14.17)) um ihre allgemeinste Formulierung handelt. Im Gegensatz dazu sind die durch partielle Integration gewonnenen Darstellungen von geringerer Allgemeingültigkeit, weil nur im Falle endlicher Systeme die Oberflächenintegral ignoriert werde können. Diese ursprüngliche Funktionalgleichung offenbart nicht nur den nicht-lokalen Charakter des Funktionals der Austauschenergie sonder liefert uns auch unmittelbar Hinweise auf seine vermutlich komplizierte mathematische Struktur. Geht man beispielsweise mit einem lokalen Ansatz

$$E_x[n] = \int f(n(\vec{r}))\, d^3r \tag{15.1}$$

in die ursprüngliche Funktionalgleichung Gl. (4.27) oder (14.17) ein und vermeidet partielle Integrationen, so treten sofort Gradientenausdrücke der Form $\nabla n(\vec{r})$ auf, wodurch der lokale Ansatz Gl. (15.1) durchbrochen wird. Dieser Widerspruch zum ursprünglichen Ansatz kann auch dadurch nicht behoben werden, daß der Ansatz Gl. (15.1) um Gradiententerme erweitert wird:

$$E_x[n] = \int f(n(\vec{r}), \nabla n(\vec{r})\cdot\nabla n(\vec{r}))\, d^3r \tag{15.2}$$

Denn setzt man nun diesen erweiterten Ansatz in die Funktionalgleichung ein, so treten jetzt zusätzliche Ableitungen der Dichte von zweiter und höherer Ordnung auf. Folglich wird auch dieser erweiterte Ansatz durchbrochen. Letztlich führt jeder lokale Ansatz für $E_x[n]$ zu neuen Termen, die im Ansatz nicht vorgesehen sind. Die Unzulänglichkeit lokaler Ansätze für E_x wird auf diese Weise durch die ursprüngliche Funktionalgleichung verdeutlicht. In der Konsequenz bedeutet dies, daß die in §5 unter Verwendung von partiellen Integrationen und Vernachlässigung der Oberflächenterme gefundene Lösung

$$E_x[n] = c\int n^{\left(\frac{3-h_4}{3}\right)}(\vec{r})\, d^3r \tag{15.3}$$

nicht der ursprünglichen Funktionalgleichung genügt. Infolgedessen ist auch das sogenannte 4/3-Gesetz, auf das sich Gl. (15.3) im Falle der Coulomb-Wechselwirkung (h_n=-1) reduziert unzureichend.
Wie leicht einzusehen ist, stoßen aber auch nicht-lokale Ansätze für E_x wie z.B.

$$E_x[n] = \int f\left(n(\vec{r}), n(\vec{r}'), u(\vec{r},\vec{r}')\right) d^3r\, d^3r' \qquad (15.4)$$

auf die Problematik, daß in der Funktionalgleichung schließlich immer Terme auftreten, welche im betreffenden Ansatz nicht vorgesehen sind. Verglichen mit der früheren Vorgehensweise führt also der Versuch, die ursprüngliche Funktionalgleichung unter Umgehung von partiellen Integrationen und Vernachlässigung der Oberflächenterme zu lösen zu größeren mathematischen Schwierigkeiten.
Wir betonen, daß das bisher Gesagte sinngemäß auch für die Funktionalgleichungen von $E_x[\gamma,\gamma^*]$ bzw. $E_x[\chi]$ und ihre Lösungsansätze gilt. Eine spezielle Bemerkung ist im Zusammenhang mit dem HF-Ausdruck für die Austauschenergie $E_x^{HF}[\gamma,\gamma^*]$ bzw. $E_x^{HF}[\chi]$ angebracht. Dieser ist dadurch in besonderer Weise ausgezeichnet, daß er, obwohl wir ihn aus der partiell integrierten Funktionalgleichung gewonnen haben, trotzdem die ursprüngliche Funktionalgleichung erfüllt.
Hervorzuheben ist desweiteren die größere Aussagekraft der ursprünglichen Funktionalgleichung verglichen mit der partiell integrierten Version. Wir werden dies anhand eines einfachen Beispiels erläutern. Darüber hinaus wird sich trotz der Einfachheit des Modells eine zusätzliche wesentliche Aussage über die Korrelationsfaktoren ergeben. Da später unser Hauptaugenmerk dem homogenen Elektronengas gelten wird, beschränken wir uns von vornherein auf die Coulomb-Wechselwirkung (h_u=-1).

In diesem Fall lautet eine Lösung der Funktionalgleichung unter Verwendung partieller Integrationen nach Gl. (5.13)

$$E_x[n] = -\frac{e^2}{2} \int \frac{n(\vec{r})\, n(\vec{r}')}{|\vec{r}-\vec{r}'|}\, f\left(\left(n(\vec{r})\, n(\vec{r}')\right)^{\frac{1}{6}} |\vec{r}-\vec{r}'| \right) d^3r\, d^3r' \qquad (15.5)$$

wobei f beliebig ist. Im Vergleich zu Gl. (5.13) wurden die Korrelationsfaktoren:

$$f\left(\left(n(\vec{r})\,n(\vec{r}')\right)^{\frac{1}{6}}|\vec{r}-\vec{r}'|\right)=f(z) \tag{15.6}$$

mit $$z=\left(n(\vec{r})\,n(\vec{r}')\right)^{\frac{1}{6}}|\vec{r}-\vec{r}'| \tag{15.7}$$

etwas vereinfacht. Dieser Vereinfachung liegt die Absicht zugrunde, als Korrelationsfaktor eine Funktion f zu erhalten, welche nur noch von einer einzigen Variablen z abhängt. Um zu zeigen, daß die ursprüngliche Funktionalgleichung Gl. (4.27)

$$E_x[n]+\int n(\vec{r})\,(\vec{r}\cdot\nabla)\,\frac{\delta E_x[n]}{\delta n(\vec{r})}\,d^3r=0 \tag{15.8}$$

die Korrelationsfaktoren f(z) im Rahmen des Ansatzes Gl. (15.6) eindeutig bestimmt, geht man mit

$$\frac{\delta E_x[n]}{\delta n(\vec{r})}=-e^2\int\frac{n(\vec{r}')}{|\vec{r}-\vec{r}'|}\left[f(z)+\frac{1}{6}\,z\,\frac{df(z)}{dz}\right]d^3r' \tag{15.9}$$

in die obige Funktionalgleichung ein.

$$\begin{aligned}-\frac{e^2}{2}\int\Bigg[&\frac{n(\vec{r})\,n(\vec{r}')}{|\vec{r}-\vec{r}'|}\,f(z)+n(\vec{r})\,n(\vec{r}')\left[(\vec{r}\cdot\nabla)+(\vec{r}'\cdot\nabla')\right]\left[\frac{f(z)}{|\vec{r}-\vec{r}'|}\right]\\&+\frac{1}{6}\,n(\vec{r})\,n(\vec{r}')\left[(\vec{r}\cdot\nabla)+(\vec{r}'\cdot\nabla')\right]\left[\frac{z\,\frac{df(z)}{dz}}{|\vec{r}-\vec{r}'|}\right]\Bigg]d^3r\,d^3r'=0\end{aligned} \tag{15.10}$$

Werden die in dieser Gleichung anstehenden Differentiationen durchgeführt, so ergibt sich unter der Zuhilfenahme der Homogenitätsbeziehung Gl. (2.4) der Coulombwechselwirkung der Ausdruck:

$$-\frac{e^2}{2}\int\frac{n(\vec{r})\,n(\vec{r}')}{|\vec{r}-\vec{r}'|}\left\{\frac{1}{6}\,z\,\frac{d^2f(z)}{dz^2}\left[(\vec{r}\cdot\nabla)+(\vec{r}'\cdot\nabla')\right]z+\frac{7}{6}\,\frac{df(z)}{dz}\left[(\vec{r}\cdot\nabla)+(\vec{r}'\cdot\nabla')\right]z-\frac{1}{6}\,z\,\frac{df(z)}{dz}\right\}d^3r\,d^3r'=0 \tag{15.11}$$

Wegen der expliziten Gestalt von z nach Gl. (15.7) gilt:

$$\begin{aligned}\left[(\vec{r}\cdot\nabla)+(\vec{r}'\cdot\nabla')\right]z&=\left[(\vec{r}\cdot\nabla)+(\vec{r}'\cdot\nabla')\right]\left\{\left(n(\vec{r})\,n(\vec{r}')\right)^{\frac{1}{6}}|\vec{r}-\vec{r}'|\right\}\\&=z+\frac{1}{6}\,z\left\{\frac{(\vec{r}\cdot\nabla)\,n(\vec{r})}{n(\vec{r})}+\frac{(\vec{r}'\cdot\nabla')\,n(\vec{r}')}{n(\vec{r}')}\right\}\end{aligned} \tag{15.12}$$

Da, wie weiter oben bereits bemerkt, bei der Lösung der ursprünglichen Funktionalgleichung partielle Integrationen zu vermeiden sind, entsteht die Schwierigkeit, daß durch die in Gl. (15.12) auftauchenden Gradiententerme der Dichte $\nabla n(\vec{r})$ der ursprüngliche Ansatz Gl. (15.5) durchbrochen wird.
Wir umgehen diese Problematik, indem wir uns auf Dichten $n(\vec{r})$ beschränken, die nur sehr langsam variieren:

$$\nabla n(\vec{r}) \approx 0 \approx \nabla' n(\vec{r}') \tag{15.13}$$

und daher

$$[(\vec{r}\cdot\nabla) + (\vec{r}'\cdot\nabla')]\, z \approx z \tag{15.14}$$

Für den Spezialfall des homogenen Elektronengases, der weiter unten von besonderem Interesse ist, ist Gl. (15.14) sogar exakt erfüllt. Verwendet man Gl. (15.14) und nimmt weiter an, daß Gl. (15.11) auch lokale Gültigkeit besitzt, so resultiert die gewöhnliche Differentialgleichung 2. Ordnung für f(z):

$$z\,\frac{d^2 f(z)}{dz^2} + 6\,\frac{df(z)}{dz} = 0 \tag{15.15}$$

Ihre Lösung lautet

$$f(z) = c_1 + \frac{c_2}{z^5} \quad \text{oder} \quad f\left((n(\vec{r})n(\vec{r}'))^{\frac{1}{6}}|\vec{r}-\vec{r}'|\right) = c_1 + \frac{c_2}{(n(\vec{r})n(\vec{r}'))^{\frac{5}{6}}|\vec{r}-\vec{r}'|^5} \tag{15.16}$$

Dieser Lösung entnimmt man, daß das Verhalten der Korrelationsfaktoren für große $|\vec{r}-\vec{r}'|$ durch

$$f(\vec{r},\vec{r}') \sim \frac{1}{|\vec{r}-\vec{r}'|^5} \tag{15.17}$$

bestimmt ist.

Dasselbe Resultat wurde von Gunnarsson et al. [33] und Fritsche et al. [29] auf andere Art und Weise gefunden. In der von uns angegebenen Ableitung erscheint dieses Ergebnis als Konsequenz der fundamentalen Funktionalgleichung.

Bevor wir die Konstanten c_1 und c_2 in Gl. (15.16) für ein homogenes Elektronengas bestimmen, ist eine Bemerkung zu den Korre-

lationsfaktoren angebracht. Die Wahrscheinlichkeitsdichte $P(\vec{r}_1,\vec{r}_2)$ irgendein Elektron am Ort $\vec{r}_1$ und ein anderes Elektron am Ort $\vec{r}_2$ zu finden, ist gegeben durch:

$$P(\vec{r}_1,\vec{r}_2) = N(N-1)\int \psi^*(\vec{r}_1,\vec{r}_2,\vec{r}_3,\dots,\vec{r}_N)\,\psi(\vec{r}_1,\vec{r}_2,\vec{r}_3,\dots,\vec{r}_N)\,d^3r_3\cdots d^3r_N \qquad (15.18)$$

Die Definition der Dichtematrizen Gl. (3.1) und der Korrelationsfaktoren Gl. (5.15) führt auf den Zusammenhang

$$P(\vec{r}_1,\vec{r}_2) = 2\Gamma(\vec{r}_1,\vec{r}_2|\vec{r}_1,\vec{r}_2) = n(\vec{r}_1)\,n(\vec{r}_2)\left[1-f(\vec{r}_1,\vec{r}_2)\right] \qquad (15.19)$$

Da $P(\vec{r}_1,\vec{r}_2)$ als Wahrscheinlichkeitsdichte immer positiv ist

$$P(\vec{r}_1,\vec{r}_2) \geq 0 \qquad (15.20)$$

folgt für die Korrelationsfaktoren:

$$f(\vec{r}_1,\vec{r}_2) \leq 1 \qquad (15.21)$$

Beachtet man dieses Resultat, sowie das Pauli-Prinzip Gl. (5.21) und die Stetigkeit der Korrelationsfaktoren, dann läßt sich aus den beiden linear unabhängigen Lösungen c_1, $\frac{c_2}{n^{\frac{5}{3}}|\vec{r}-\vec{r}'|^5}$ (n=const!) der Differentialgleichung Gl. (15.15) nur auf folgende Weise eine Lösung aufbauen:

$$f_{ss}(\vec{r},\vec{r}') := \begin{cases} c_1 = 1 & |\vec{r}-\vec{r}'| \leq r_0 \\ \dfrac{c_2}{n_s^{\frac{5}{3}}|\vec{r}-\vec{r}'|^5} & |\vec{r}-\vec{r}'| \geq r_0 \end{cases} \quad \text{für} \qquad (15.22)$$

Weil wir ein Elektronengas ohne Spinpolarisation untersuchen ergibt sich die Spindichte n_s zu: $n_s = \frac{1}{2}\,n$.

Der Punkt r_0, an dem beide Lösungen stetigt anschließen ist gegeben durch:

$$1 = \frac{c_2}{n_s^{\frac{5}{3}} r_0^5} \quad \Rightarrow \quad r_0 = \frac{c_2^{\frac{1}{5}}}{n_s^{\frac{1}{3}}} \qquad (15.23)$$

Die Korrelationsfaktoren nach Gl. (15.22) haben also folgenden Verlauf:

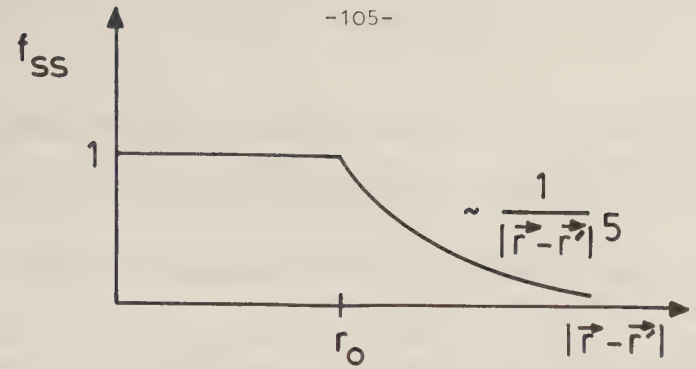


Abb. 15.1

Anschaulich gesprochen gibt r_0 den Radius derjenigen Kugel um irgendein Elektron an, in welcher sich aufgrund des Pauli-Prinzips kein anderes Elektron mit demselben Spin aufhalten darf. Natürlich ist dieser Radius wegen Gl. (15.23) abhängig von der Dichte n_s des Elektrongases.
Schließlich ist die noch offene Konstante c_2 durch die Summenregel Gl. (5.18) festzulegen:

$$1 = \int n_s f_{ss}(\vec{r},\vec{r}')\, d^3r' = n_s\Big[\int\limits_{|\vec{r}-\vec{r}'|<r_0} d^3r' + \int\limits_{|\vec{r}-\vec{r}'|>r_0} \frac{c_2}{n_s^{\frac{5}{3}}|\vec{r}-\vec{r}'|^5}\, d^3r'\Big] \tag{15.24}$$

Es ergibt sich:

$$1 = n_s\Big[\frac{4\pi}{3} r_0^3 + \frac{2\pi}{n_s^{\frac{5}{3}} r_0^2} c_2\Big] \tag{15.25}$$

und deshalb mit Gl. (15.23)

$$c_2 = \Big(\frac{3}{10\pi}\Big)^{\frac{5}{3}} = 1.995 \cdot 10^{-2} \tag{15.26}$$

Auch die Berechnung der Austauschenergie stößt in diesem Modell für die Korrelationsfaktoren auf keinerlei Schwierigkeiten. In atomaren Einheiten, d.h. Längen sind in Bohrschen Radien $a_0 = \frac{\hbar^2}{me^2}$ und Energien in Rydberg $E_R = \frac{e^2}{2a_0}$ angegeben, gilt wegen Gl. (5.17):

$$E_x = -\sum_s \int \frac{n_s(\vec{r})\, n_s(\vec{r}')}{|\vec{r}-\vec{r}'|} f_{ss}(\vec{r},\vec{r}')\, d^3r\, d^3r' = -2\int \frac{n_s^2}{|\vec{r}-\vec{r}'|} f_{ss}(\vec{r},\vec{r}')\, d^3r\, d^3r'$$

$$= -2n_s^2\Big[\int\limits_{|\vec{r}-\vec{r}'|<r_0} \frac{1}{|\vec{r}-\vec{r}'|}\, d^3r\, d^3r' + \int\limits_{|\vec{r}-\vec{r}'|>r_0} \frac{c_2}{n_s^{\frac{5}{3}}|\vec{r}-\vec{r}'|^6}\, d^3r\, d^3r'\Big] \tag{15.27}$$

Verwendet man Gl. (15.23) so ergibt die Auswertung der Integrale:

$$E_x = -2\, c_2^{\frac{2}{5}}\, \frac{10\pi}{3} \int n_s^{\frac{4}{3}}\, d^3r = -\, c_2^{\frac{2}{5}}\, \frac{10\pi}{3} \left(\frac{1}{2}\right)^{\frac{1}{3}} \int n^{\frac{4}{3}} d^3r \qquad (15.28)$$

Schließlich berechnet sich die Austauschenergie pro Teilchen ε_x in unserem Modell zu:

$$\varepsilon_x = -\, c_2^{\frac{2}{5}}\, \frac{10\pi}{3} \left(\frac{1}{2}\right)^{\frac{1}{3}} n^{\frac{1}{3}} = -\left(\frac{5}{4}\right)^{\frac{1}{3}} \frac{1}{r_s} = -1.077\, \frac{1}{r_s} \qquad (15.29)$$

hierbei ist der Wigner-Radius r_s gegen durch: $r_s = \left(\frac{3}{4\pi}\, \frac{1}{n}\right)^{\frac{1}{3}}$

Dieses Resultat weist gegenüber dem bloßen HF-Ergebnis für ε_x^{HF}

$$\varepsilon_x^{HF} = -0.916\, \frac{1}{r_s} \qquad (15.30)$$

eine deutliche Energieabsenkung aufgrund höherer Austauscheffekte auf.

Abschließend zeigen wir, daß die Korrelationsfaktoren des homogenen Elektronengases einer partiellen Differentialgleichung 2. Ordnung zu genügen haben.

Eingeschränkt auf das homogene Elektronengas setzen wir das Austauschenergiefunktional an als:

$$E_x[n] = -\, \frac{e^2}{2} \int \frac{n^2}{|\vec{r}-\vec{r}'|}\, f(n, |\vec{r}-\vec{r}'|)\, d^3r\, d^3r' \qquad (15.31)$$

Die Funktionalableitung dieses Ansatzes:

$$\frac{\delta E[n]}{\delta n(\vec{r})} = -\, \frac{e^2}{2} \int \left[2\, \frac{n}{|\vec{r}-\vec{r}'|}\, f(n, |\vec{r}-\vec{r}'|) + \frac{n^2}{|\vec{r}-\vec{r}'|}\, \frac{\partial f(n, |\vec{r}-\vec{r}'|)}{\partial n} \right] d^3r' \qquad (15.32)$$

in die Funktionalgleichung Gl. (15.8) eingesetzt führt uns auf die Beziehung:

$$-\, \frac{e^2}{2} \int \left\{ \frac{n^2}{|\vec{r}-\vec{r}'|}\, f(n, |\vec{r}-\vec{r}'|) + n^2 \left[(\vec{r}\cdot\nabla) + (\vec{r}'\cdot\nabla') \right] \left[\frac{f(n, |\vec{r}-\vec{r}'|)}{|\vec{r}-\vec{r}'|} \right] \right.$$

$$\left. + \frac{1}{2}\, n^3 \left[(\vec{r}\cdot\nabla) + (\vec{r}'\cdot\nabla') \right] \left[\frac{1}{|\vec{r}-\vec{r}'|}\, \frac{\partial f(n, |\vec{r}-\vec{r}'|)}{\partial n} \right] \right\} d^3r\, d^3r' = 0 \qquad (15.33)$$

Hieraus folgt:

$$-\frac{c^2}{2}\int \frac{n^2}{|\vec{r}-\vec{r}'|}\left\{|\vec{r}-\vec{r}'|\,\frac{\partial f(n,|\vec{r}-\vec{r}'|)}{\partial|\vec{r}-\vec{r}'|}-\frac{1}{2}n\,\frac{\partial f(n,|\vec{r}-\vec{r}'|)}{\partial n}\right.$$

$$\left.+\frac{1}{2}n|\vec{r}-\vec{r}'|\,\frac{\partial^2 f(n,|\vec{r}-\vec{r}'|)}{\partial|\vec{r}-\vec{r}'|\,\partial n}\right\}d^3r\,d^3r'=0 \qquad (15.34)$$

Die lokale Gültigkeit dieser Relation vorrausgesetzt ergibt sich die hyperbolische partielle Differentialgleichung 2. Ordnung für die Korrelationsfaktoren des homogenen Elektronengases

$$|\vec{r}-\vec{r}'|\,\frac{\partial f(n,|\vec{r}-\vec{r}'|)}{\partial|\vec{r}-\vec{r}'|}-\frac{1}{2}n\,\frac{\partial f(n,|\vec{r}-\vec{r}'|)}{\partial n}+\frac{1}{2}n|\vec{r}-\vec{r}'|\,\frac{\partial^2 f(n,|\vec{r}-\vec{r}'|)}{\partial|\vec{r}-\vec{r}'|\,\partial n}=0 \qquad (15.35)$$

Nur wenn das Verhalten der Korrelationsfaktoren auf dem Rand des in Frage kommenden Definitionsbereiches bekannt wäre, wäre man in der Läge, eine eindeutige Lösung von Gl. (15.35) anzugeben. Wenn wir auch das Verhalten von $f(n,|\vec{r}-\vec{r}'|)$ auf dem Rand nicht kennen, so lassen sich aus Gl. (15.35) doch gewisse Lösungsklassen ableiten. Wie wir zeigen werden, zeichnen sich diese Lösungsklassen dadurch aus, daß nur bestimmte Kombinationen von n und $|\vec{r}-\vec{r}'|$ Abhängigkeiten zulässig sind. Dazu gehen wir mit einem Lösungsansatz von der Form:

$$f(n,|\vec{r}-\vec{r}'|)=f(n^a|\vec{r}-\vec{r}'|^b)=f(x) \quad mit\ x=n^a|\vec{r}-\vec{r}'|^b \qquad (15.36)$$

wobei a und b zunächst willkürliche Potenzen sind, in die Gl. (15.35) ein. Die Lösung der dadurch entstehenden gewöhnlichen Differentialgleichung:

$$x\,\frac{d^2f(x)}{dx^2}+A\,\frac{df(x)}{dx}=0 \quad mit\ A=\frac{2}{a}-\frac{1}{b}+1 \qquad (15.37)$$

lauten:

I. für $A=1$ d.h. $a=2b$

$f(x)=c_1\ln(c_2x)$, $c_1,c_2=konst.$

oder

$$f(n,|\vec{r}-\vec{r}'|)=f(n^{2b}|\vec{r}-\vec{r}'|^b)=c_1\ln(c_2n^2|\vec{r}-\vec{r}'|) \qquad (15.38)$$

II. für $A \neq 1$

$$f(x) = c_1 x^{1-A} + c_2$$

oder

$$f(n, |\vec{r}-\vec{r}'|) = f(n^a |\vec{r}-\vec{r}'|^b) = c_1 n^{\left(\frac{a}{b}-2\right)} |\vec{r}-\vec{r}'|^{\left(1-2\frac{b}{a}\right)} \qquad (15.39)$$

Verwendet man als Abkürzung $t = 1-2\frac{b}{a}$, dann folgt

$$f(n, |\vec{r}-\vec{r}'|) = c_1 n^{\frac{2t}{1-t}} |\vec{r}-\vec{r}'|^t + c_2 \quad , \; t = \text{beliebige Potenz} \qquad (15.40)$$

Noch allgemeinere Lösungen lassen sich durch Bildung von Linearkombinationen aus Lösungen nach Gl. (15.38) und (15.40) erzielen. Derartige Lösungen sollten bei der Konstruktion von Modellausdrücken für die Korrelationsfaktoren hilfreich sein. Erinnert man sich an die logarithmische Abhängigkeit der Austausch-Energie von der Dichte, wie sie sich in der Gell-Mann-Brückner-Theorie ergibt, so könnten logarithmische Lösungen wie in Gl. (15.38) von Interesse sein. Eine weitere Lösung dieses Typs kann man mit dem Ansatz:

$$f(n, |\vec{r}-\vec{r}'|) = \ln\left(n^2 |\vec{r}-\vec{r}'|\right) g\left(n^a |\vec{r}-\vec{r}'|^b\right) \qquad (15.41)$$

gewinnen, in dem a und b zunächst noch unbestimmte Konstanten sind. Geht man hiermit in die partielle Differentialgleichung Gl. (15.35) ein, so entsteht mit der Abkürzung $x = n^a |\vec{r}-\vec{r}'|^b$ die Gleichung:

$$\frac{1}{2} ab \ln\left(n^2 |\vec{r}-\vec{r}'|\right) x^2 \frac{d^2 g(x)}{dx^2} + \left[\left(b+\frac{a}{2}\right) + \ln\left(n^2 |\vec{r}-\vec{r}'|\right)\left(b-\frac{a}{2}+\frac{ab}{2}\right)\right] x \frac{dg(x)}{dx} = 0 \qquad (15.42)$$

Dieser Ausdruck wird offensichtlich nur dann zu einer Differentialgleichung in der Variablen x, wenn gilt:

$$b + \frac{a}{2} = 0 \quad \Rightarrow \quad a = -2b \qquad (15.43)$$

Die gewöhnliche Differentialgleichung lautet dann:

$$x \frac{d^2 g(x)}{dx^2} + \left(\frac{b-2}{b}\right) \frac{dg(x)}{dx} = 0 \qquad (15.44)$$

und hat die allgemeine Lösung:

$$g(x) = c_1 x^{\frac{2}{b}} + c_2 \quad , \; c_1, c_2 = konst. \tag{15.45}$$

Insgesamt ergibt sich daher nach dem Ansatz Gl. (15.41) eine neue Lösung mit logarithmischer Dichteabhängigkeit:

$$f(n, |\vec{r}-\vec{r}'|) = c \ln\left(n^2 |\vec{r}-\vec{r}'|\right) \frac{|\vec{r}-\vec{r}'|}{n^4} \quad , \qquad c = \text{konst.} \tag{15.46}$$

Zusammenfassend ist also zu bemerken, daß der Informationsgehalt in der ursprünglichen Funktionalgleichung größer ist als in ihrer partiell integrierten Form. Insofern wird ein Lösungsansatz durch die ursprüngliche Funktionalgleichung stärker eingeschränkt. Bereits der einfache Lösungsansatz aus Gl. (15.5) führt zum richtigen Fernverhalten ($|\vec{r}-\vec{r}'| \to \infty$) der Korrelationsfaktoren. Weiter war es möglich, mit dieser Lösung einen Modellausdruck für die Korrelationsfaktoren des homogenen Elektronengases anzugeben, welcher zu einer Energieabsenkung gegenüber der HF-Näherung führt.

Mit Hilfe der Funktionalgleichung für E_x konnten wir für die Korrelationsfaktoren des homogenen Elektronengases eine partielle Differentialgleichung ableiten. Schließlich haben wir einfache Lösungstypen dieser Differentialgleichung angegeben, die zur Konstruktion von Modellen für die Korrelationsfaktoren benutzt werden könnten.

16. Das Darstellungsproblem der Dichtematrix $\gamma(\vec{r},\vec{r}')$ und die Variation des Energiefunktionals $E[\gamma]$

Wir beschäftigen uns nun mit dem Problem der Darstellung der Dichtematrix, oder anders ausgedrückt, der Parametrisierung der Dichtematrix, um die Minimierung des Energiefunktionals $E[\gamma]$ bezüglich $\gamma(\vec{r},\vec{r}')$ zu ersetzen durch eine Variation bezüglich dieser Parameter. Dabei ist es wichtig, daß die Parametrisierung die Menge der zugelassenen Dichtematrizen schlicht überdeckt, damit die Variationsgleichungen eindeutig sind.

Zur Lösung des Darstellungsproblems hat man sich zunächst mit einigen abstrakten Eigenschaften der Dichtematrix $\gamma(\vec{r},\vec{r}')$ zu beschäftigen. Faßt man $\gamma(\vec{r},\vec{r}')$ als Integraloperator auf, so folgt seine Hermitezität Gl. (3.5) allein aufgrund der Definitionsgleichung Gl. (3.1). $\gamma(\vec{r},\vec{r}')$ ist aber auch ein positiver Operator. Dazu ist zu zeigen, daß für ein beliebiges Element $\varphi(\vec{r})$ des Hilbertraums $L_2(\mathbb{R}^3)$ gilt: $\langle\varphi|\gamma\varphi\rangle \geq 0$. Die Positivität ergibt sich sofort mit Hilfe der Definition von $\gamma(\vec{r},\vec{r}')$:

$$\begin{aligned}\langle\varphi|\gamma\varphi\rangle &= \int \varphi^*(\vec{r})\,\gamma(\vec{r},\vec{r}')\,\varphi(\vec{r})\,d^3r\,d^3r' \\ &= N\int \varphi^*(\vec{r})\,\psi^*(\vec{r}',\vec{r}_2,\cdots,\vec{r}_N)\,\psi(\vec{r},\vec{r}_2,\cdots,\vec{r}_N)\,\varphi(\vec{r}')\,d^3r\,d^3r'\,d^3r_2\cdots d^3r_N \\ &= N\int |\phi(\vec{r}_2,\cdots,\vec{r}_N)|^2\,d^3r_2\cdots d^3r_N \\ &= N\,\|\phi\|^2 \geq 0 \end{aligned} \tag{16.1}$$

mit $\phi(\vec{r}_2,\cdots,\vec{r}_N) = \int \psi(\vec{r},\vec{r}_2,\cdots,\vec{r}_N)\,\varphi^*(\vec{r})\,d^3r$

Schließlich ist $\gamma(\vec{r},\vec{r}')$ auch ein Spur-Klasse Operator. Dazu haben wir zu zeigen: $\mathrm{Tr}(\gamma^+\gamma)^{1/2} < \infty$. Dies weisen wir mittels der Hermitezität und Positivität von $\gamma(\vec{r},\vec{r}')$ nach:

$$\mathrm{Tr}(\gamma^+\gamma)^{\frac{1}{2}} = \mathrm{Tr}(\gamma\gamma)^{\frac{1}{2}} = \mathrm{Tr}\,\gamma = \int \gamma(\vec{r},\vec{r})\,d^3r = \int n(\vec{r})\,d^3r = N < \infty \tag{16.2}$$

Damit ist $\gamma(\vec{r},\vec{r}')$ auch vollstetig (siehe z.B. [36], S. 209). Wir kommen zu folgender Aussage ([36], [37]), die für die Darstellungsproblematik von $\gamma(\vec{r},\vec{r}')$ von großer Wichtigkeit ist:

Der vollstetige, hermitesche Operator $\gamma(\vec{r},\vec{r}')$ im Hilbertraum $L_2(\mathbb{R}^3)$ hat höchstens abzählbar viele, reelle Eigenwerte $n_K \neq 0$ mit einzigem (möglichen) Häufungspunkt 0. Mit Ausnahme des Eigenwertes 0 sind alle Eigenwerte n_K lediglich endlichfach entartet. Abgesehen von 0 ist das Spektrum von $\gamma(\vec{r},\vec{r}')$ simpel. $\gamma(\vec{r},\vec{r}')$ kann schließlich in <u>eindeutiger</u> Weise dargestellt werden als

$$\gamma(\vec{r},\vec{r}') = \sum_K n_K P_K(\vec{r},\vec{r}') \tag{16.3}$$

Die Projektoren $P_K(\vec{r},\vec{r}')$ sind hierbei orthogonal

$$\int P_j(\vec{r},\vec{r}_2) P_k(\vec{r}_2,\vec{r}') d^3r_2 = \delta_{jk} P_k(\vec{r},\vec{r}') \tag{16.4}$$

und wegen der oben angesprochenen endlichfachen Entartung der Eigenwerte n_K sind diese Projektoren auch von endlicher Dimension d_K:

$$\mathrm{Tr}\, P_K = \int P_K(\vec{r},\vec{r}) d^3r =: d_K < \infty \tag{16.5}$$

Das Coleman-Theorem beschränkt die Eigenwerte n_K, die wir im weiteren als Besetzungszahlen bezeichnen wollen, schließlich auf das Intervall [0,1]:

$$0 \leq n_K \leq 1 \tag{16.6}$$

Die Bedeutung dieser Aussagen besteht darin, daß jede beliebige Dichtematrix eindeutig charakterisiert ist durch einen Satz von Besetzungszahlen n_K mit den dazugehörigen Projektoren $P_K(\vec{r},\vec{r}')$ der Dimension d_K:

$$\gamma(\vec{r},\vec{r}') \quad \Longleftrightarrow \quad \left(n_K, d_K, P_K(\vec{r},\vec{r}')\right) \tag{16.7}$$

Betrachtet man einen derartigen Satz von Größen $(n_K, d_K, P_K(\vec{r},\vec{r}'))$ als Variable, so ist die Menge aller Dichtematrizen dadurch eindeutig parametrisiert; d.h. zu jedem Satz $(n_K, d_K, P_K(\vec{r},\vec{r}'))$ gehört genau eine Dichtematrix $\gamma(\vec{r},\vec{r}')$ und jede Dichtematrix

$\gamma(\vec{r},\vec{r}')$ bestimmt eindeutig ihre Parameter $(n_K, d_K, P_K(\vec{r},\vec{r}'))$. Diese Darstellung der Dichtematrix $\gamma(\vec{r},\vec{r}')$ erlaubt es nun die Variation des Energiefunktionals $E[\gamma]$ nicht bezüglich $\gamma(\vec{r},\vec{r}')$ selbst, sondern bezüglich der neuen Variablen $(n_K, d_K, P_K(\vec{r},\vec{r}'))$ durchzuführen. Während die Variation von n_K und $P_K(\vec{r},\vec{r}')$ wie üblich in kontinuierlicher Weise vollzogen werden kann, tritt bei den Dimensionen d_K die Schwierigkeit auf, daß die d_K als natürliche Zahlen diskrete Größen sind und daher keinem kontinuierlichen Variationsprozeß unterworfen werden können. Aufgrund dieser Problematik muß die Variation des Energiefunktionals $E[\gamma]$ bezüglich des Variablensatzes $(n_K, d_K, P_K(\vec{r},\vec{r}'))$ in zwei Stufen durchgeführt werden. Der erste Schritt besteht in der kontinuierlichen Variation der Projektoren $P_K(\vec{r},\vec{r}')$ und der zugehörigen Besetzungszahlen n_K. Hierbei sind die Dimensionen d_K der Projektoren festzuhalten. Die Variation der Dimension d_K ist der zweite Schritt. Wegen der Diskretheit der d_K ist dies ein kombinatorischer Prozeß, bei dem alle Möglichkeiten der Verteilung der Dimensionen durchzuspielen sind. Der Variationsverlauf ist also von folgender Art:

$$E_0 = \min_{\gamma(\vec{r},\vec{r}')} E[\gamma] = \min_{d_K \in \mathbb{N}} \left(\min_{\substack{P_K(\vec{r},\vec{r}') \\ n_K \in (0,1]}} E[n_K, d_K, P_K(\vec{r},\vec{r}')] \right) \tag{16.8}$$

Bei der Durchführung des ersten Schrittes sind einige Nebenbedingungen zu berücksichtigen:

I. Die Variation der Besetzungszahlen n_K hat in einer solchen Weise zu erfolgen, daß $0 \leq n_K \leq 1$ ist. Eine derartige Beschränkung der n_K kann erreicht werden durch:

$$n_K = \cos^2 \theta_K \quad mit \quad 0 \leq \theta_K \leq \frac{\pi}{2} \tag{16.9}$$

Dies garantiert gleichzeitig, daß die Besetzungszahlen n_K an den Grenzen 0 und 1 nur einseitig variiert werden.

II. Die Dimension $d_K \in \mathbb{N}$ der einzelnen Projektoren $P_K(\vec{r},\vec{r}')$ sind festzuhalten.

III. Die Orthogonalität der einzelnen Projektoren muß garantiert sein:

$$\delta_{j,k} P_k(\vec{r}_1,\vec{r}_3) - \int P_j(\vec{r}_1,\vec{r}_2) P_k(\vec{r}_2,\vec{r}_3)\, d^3r_2 = 0 \qquad (16.10)$$

IV. Die Teilchenzahl N ist während der Variation konstant zu halten:

$$N = \int n(\vec{r})\, d^3r = \int \gamma(\vec{r},\vec{r})\, d^3r = \sum_K n_K \int P_K(\vec{r},\vec{r})\, d^3r = \sum_K n_K d_K = \sum_K \cos^2\theta_K d_K \qquad (16.11)$$

Die Technik der Lagrange-Parameter ermöglicht es durch Hinzunahme der Nebenbedingungen zum Funktional E[γ] ein neues Funktional $\hat{E}[\gamma]$ aufzubauen, welches nun frei, d.h. ohne Beachtung der Nebenbedingungen variiert werden kann. In diesem Sinne lautet das neue Funktional $\hat{E}[\gamma]$:

$$\hat{E}[\gamma] = E[\gamma] + \sum_{j,l} \int \lambda_{j,l}(\vec{r}_1,\vec{r}_3) \left[\delta_{j,l} P_j(\vec{r}_1,\vec{r}_3) - \int P_j(\vec{r}_1,\vec{r}_2) P_l(\vec{r}_2,\vec{r}_3)\, d^3r_2 \right] d^3r_1\, d^3r_3$$

$$+ \sum_j \tau_j \left[d_j - \int P_j(\vec{r},\vec{r})\, d^3r \right] + \mu_F \left[N - \sum_j \cos^2\theta_j\, d_j \right] \qquad (16.12)$$

Über den Lagrangeparameter μ_F kann die Teilchenzahl N konstant gehalten werden. Die Dimension d_j des Projektors $P_j(\vec{r},\vec{r}')$ läßt sich mittels des Lagrangeparameters τ_j fixieren. Schließlich erreichen wir Projektioreigenschaft der Größen $P_j(\vec{r},\vec{r}')$ einschließlich ihrer Orthogonalität (Gl. (16.10)) durch die Lagrange-Paramter $\lambda_{j,l}(\vec{r}_1,\vec{r}_3)$. Es ist leicht einzusehen, daß die Nebenbedingungen Gl. (16.10) nicht alle unabhängig sind. Beachtet man die Vertauschbarkeit der Orthogonalprojektoren

$$\int P_j(\vec{r}_1,\vec{r}_2) P_l(\vec{r}_2,\vec{r}_3)\, d^3r_2 = \int P_l(\vec{r}_1,\vec{r}_2) P_j(\vec{r}_2,\vec{r}_3)\, d^3r_2 \qquad (16.13)$$

so folgt aus der Gültigkeit der Nebenbedingungen Gl. (16.10) für das Indexpaar (j,l) sofort die entsprechende Relation für das Indexpaar (l,j). Damit die Zahl der unabhängigen Lagrangeparameter nicht die Zahl der unabhängigen Nebenbedingungen übersteigt, müssen die Lagrangeparameter eine den Nebenbedingungen

entsprechende Abhängigkeit aufweisen:

$$\lambda_{j,\ell}(\vec{r},\vec{r}') = \lambda_{\ell,j}(\vec{r}',\vec{r}) \tag{16.14}$$

Eine weitere Abhängigkeit der Nebenbedingungen Gl. (16.10) kommt über die Hermitezität der Projektoren

$$P_\kappa(\vec{r},\vec{r}') = P_\kappa^*(\vec{r}',\vec{r}) \tag{16.15}$$

ins Spiel. Wegen dieser Hermitezität und der Vertauschbarkeit der Projektoren Gl. (16.13) ist auch die Relation Gl. (16.10) hermitesch; d.h.

$$\left[\delta_{j,\ell} P_j(\vec{r}_1,\vec{r}_3) - \int P_j(\vec{r}_1,\vec{r}_2) P_\ell(\vec{r}_2,\vec{r}_3)\, d^3r_2\right]^* = \left[\delta_{j,\ell} P_j(\vec{r}_3,\vec{r}_1) - \int P_j(\vec{r}_3,\vec{r}_2) P_\ell(\vec{r}_2,\vec{r}_1)\, d^3r_2\right] \tag{16.16}$$

Damit die Zahl der unabhängigen Lagrangeparameter und die Zahl der unabhängigen Nebenbedingungen identisch ist, müssen die Lagrange-Parameter einer der Gl. (16.16) entsprechenden Bedingung genügen:

$$\lambda_{j,\ell}^*(\vec{r},\vec{r}') = \lambda_{j,\ell}(\vec{r}',\vec{r}) \tag{16.17}$$

D.h. auch die $\lambda_{j,1}(\vec{r},\vec{r}')$ (als Operatoren aufgefaßt) sind hermitesch. Schließlich wäre die Bedingung $\sum_j P_j(\vec{r},\vec{r}') = \delta(\vec{r}-\vec{r}') = \mathbb{1}$ zu beachten. Sie wird stets dadurch erfüllt, daß der Projektor zum Eigenwert 0 die Summe der anderen Projektoren zu $\delta(\vec{r}-\vec{r}') = \mathbb{1}$ ergänzt.

Wir kehren nun wieder zurück zum Variationsproblem des Energiefunktionals. Nachdem die Nebenbedingungen im Funktional $\hat{E}[\gamma]$ nach Gl. (16.12) berücksichtigt wurden, können die Variablen $(\theta_K, d_K, P_K(\vec{r},\vec{r}'))$ in der angegebenen Weise frei variiert werden. Die notwendigen Bedingungen für ein Minimum des Energiefunktionals lauten daher:

$$\frac{\delta \hat{E}[\gamma]}{\delta P_\kappa(\vec{r},\vec{r}')} = 0 \tag{16.18}$$

$$\frac{\partial \hat{E}[\gamma]}{\partial \theta_\kappa} = 0 \tag{16.19}$$

Nur weil die Beziehung zwischen $\gamma(\vec{r},\vec{r}')$ und den Variablen $(\theta_K, d_K, P_K(\vec{r},\vec{r}'))$ eindeutig ist, sind die Variablen $(\theta_K, d_K, P_K(\vec{r},\vec{r}'))$

unabhängig voneinander, so daß die Variationen nach den verschiedenen $P_K(\vec{r},\vec{r}')$ unabhängig voneinander verschwinden. Gleiches gilt für die verschiedenen θ_K.

Bevor wir die explizite Gestalt der Gln. (16.18) und (16.19) angeben, ist es angebracht, auf die Unzulänglichkeit eines üblichen Verfahrens ([5],[6]) hinzuweise. Dabei (siehe vor allem [6]) geht man von der Darstellungsmöglichkeit der Dichtematrizen $\gamma(\vec{r},\vec{r}')$ durch die natürlichen Orbitale (NO) (siehe Gl. (3.10)) aus. Diese Darstellung der Dichtematrizen entsteht aus Gl. (16.3) dadurch, daß man in den Eigenräumen von $\gamma(\vec{r},\vec{r}')$, auf welche die $P_K(\vec{r},\vec{r}')$ projizieren, irgend eine Orthonormalbasis $\phi_{K,\alpha_K}(\vec{r})$ wählt, mittels welches sich $P_K(\vec{r},\vec{r}')$ durch

$$P_K(\vec{r},\vec{r}') = \sum_{\alpha_K=1}^{d_K} \phi^*_{K,\alpha_K}(\vec{r})\,\phi_{K,\alpha_K}(\vec{r}') \tag{16.20}$$

und damit $\gamma(\vec{r},\vec{r}')$ durch

$$\gamma(\vec{r},\vec{r}') = \sum_K \cos^2\theta_K \sum_{\alpha_K=1}^{d_K} \phi^*_{K,\alpha_K}(\vec{r})\,\phi_{K,\alpha_K}(\vec{r}') \qquad \left(\cos^2\theta_K = n_K\right)$$

$$= \sum_\ell \cos^2\theta_\ell\, \phi^*_\ell(\vec{r})\,\phi_\ell(\vec{r}') \qquad \text{(mit neuer Indizierung)} \tag{16.21}$$

darstellen läßt. Anstelle von $\gamma(\vec{r},\vec{r}')$ werden die neuen Variablen $(n_1,\phi_1(\vec{r}))$ benutzt. Einerseits ist es für das Variationsproblem von entscheidender Wichtigkeit, daß $\gamma(\vec{r},\vec{r}')$ nicht mehr eindeutig durch die Variablen $(n_1,\phi_1(\vec{r}))$ repräsentiert wird. Andererseits ist das Variationsproblem unvollständig. Es ist nämlich hier nicht festgelegt wieviele Orbitale $\phi_1(\vec{r})$ nach Gl. (16.21) zu einem Eigenwert n_1 gehören. Geht man davon aus, daß nur $n_1 = 1$ auftritt, so sind wegen der festen Teilchenzahl N genau N Orbitale zu bestimmen. Dies führt auf Variationsgleichungen, wie wir sie weiter unten angeben werden. Sollten dagegen gebrochene Eigenwerte $n_1 \neq 0,1$ zugelassen werden, wie dies z.B. bei einem wechselwirkendem Vielteilchensystem zu erwarten ist, so müssen die Dimensionen d_K der Eigenräume berücksichtigt werden. Das weitere Vorgehen der eben angesprochenen Methode besteht in der Variation des Energiefunktionals:

$$\tilde{E}[\gamma] = E[\gamma] + \sum_{j,l} \sigma_{jl} \left[\delta_{jl} - \int \phi_j^*(\vec{r}) \phi_l(\vec{r}) d^3r \right] + \mu_F \left[N - \sum_j \cos^2 \theta_j \right]$$

σ_{jl} μ_F = Lagrange-Parameter (16.22)

bezüglich der neuen Variablen $(\theta_j, \phi_j(\vec{r}))$. In $\tilde{E}[\gamma]$ ist die Forderung der Orthonormiertheit der NO $\phi_j(\vec{r})$ und die Fixierung der Teilchenzahl N mittels der Lagrange-Technik berücksichtigt worden. Das Verfahren verlangt nun, daß die Variationen nach den verschiedenen NO $\phi_j^*(\vec{r})$ sowie θ_j unabhängig voneinander verschwinden:

$$\frac{\delta \tilde{E}[\gamma]}{\delta \phi_j^*(\vec{r})} = 0 \qquad \frac{\partial \tilde{E}[\gamma]}{\partial \theta_j} = 0 \tag{16.23}$$

Wären die Variablen $(\theta_j, \phi_j(\vec{r}))$, die zur Darstellung von $\gamma(\vec{r},\vec{r}')$ verwandt werden tatsächlich unabhängig voneinander, dann wären die Ausdrücke Gl. (16.23) sicherlich korrekt. Weil wie oben erläutert, $\gamma(\vec{r},\vec{r}')$ nicht eindeutig mit dem Variablensatz $(\theta_j, \phi_j(\vec{r}))$ in Beziehung steht, sind die Variablen $(\theta_j, \phi_j(\vec{r}))$ nicht unabhängig. Infolgedessen ist Gl. (16.23) fragwürdig. Daß $(\theta_j, \phi_j(\vec{r}))$ keinen Satz unabhängiger Variabler darstellt kann auch noch auf andere Art und Weise eingesehen werden. Wären $(\theta_j, \phi_j(\vec{r}))$ unabhängig, so müßte jede beliebige Variation $\delta\phi_j(\vec{r}) \neq 0$ zu einer nicht verschwindenden Variation $\delta\gamma(\vec{r},\vec{r}') \neq 0$ führe. Lassen sich also Variationen $\delta\phi_j(\vec{r}) \neq 0$ angeben, welche zu keiner Variation in der Dichtematrix ($\delta\gamma(\vec{r},\vec{r}') = 0$) führen, so sind die Variablen nicht unabhängig voneinander. Derartige Variationen können aber leicht gefunden werden. So führen beispielsweise alle Variationen der NO die eine Drehung der Basis der von den $P_K(\vec{r},\vec{r}')$ definierten Eigenräumen bewirken zu keiner Variation der Dichtematrix ($\delta\gamma(\vec{r},\vec{r}') = 0$). Diese Überlegungen zeigen die Abhängigkeit der Variablen $(\theta_j, \phi_j(\vec{r}))$ und weisen auf die Fragwürdigkeit der Variationsgleichung Gl. (16.23) bzw. der hieraus gezogenen Schlußfolgerungen (siehe [5],[6]) hin. Nur bei der Verwendung eines Variablensatzes wie z.B. $(\theta_K, d_K, P_K(\vec{r},\vec{r}'))$ (Gl. (16.7),(16.3)) bleibt die Unabhängigkeit

der Variablen gewahrt, so daß die Gültigkeit der Variationsgleichungen Gl. (16.18) und (16.19) gefolgert werden kann. Die explizite Form der Variationsgleichung Gl. (16.18) ergibt sich mit $\hat{E}[\gamma]$ nach Gl. (16.12) zu:

$$\cos^2\theta_k F[\gamma_0,\vec{r}',\vec{r}] + \lambda_{k,k}(\vec{r},\vec{r}') - \sum_j \int \left[\lambda_{k,j}(\vec{r},\vec{r}_1) P_j(\vec{r}',\vec{r}_1) + P_j(\vec{r}_1,\vec{r}) \lambda_{j,k}(\vec{r}_1,\vec{r}')\right] d^3r_1 - \tau_k \delta(\vec{r}-\vec{r}') = 0 \tag{16.24}$$

Dabei wurde die Kettenregel für Funktionalableitungen benutzt, um folgende Größe zu bestimmen:

$$\frac{\delta E[\gamma]}{\delta P_k(\vec{r},\vec{r}')} = \int \frac{\delta E[\gamma]}{\delta \gamma(\vec{r}_1,\vec{r}_2)} \frac{\delta \gamma(\vec{r}_1,\vec{r}_2)}{\delta P_k(\vec{r},\vec{r}')} d^3r_1 d^3r_2 = \cos^2\theta_k F[\gamma_0,\vec{r}',\vec{r}] \tag{16.25}$$

Dem Ausdruck $F[\gamma,\vec{r}',\vec{r}] := \frac{\delta E[\gamma]}{\delta\gamma(\vec{r},\vec{r}')}$ sind wir schon in Gl. (3.26) begegnet. Die zweite Variationsgleichung Gl. (16.19) lautet in ausgeschriebener Form

$$-2\sin\theta_k\cos\theta_k \left[\int F[\gamma_0,\vec{r}',\vec{r}] P_k(\vec{r},\vec{r}') d^3r d^3r' - \mu_F d_k\right] = 0 \tag{16.26}$$

bzw. wegen $d_k = \int P_k(\vec{r},\vec{r}) d^3r$

$$-\sin 2\theta_k \left[\int F[\gamma_0,\vec{r}',\vec{r}] P_k(\vec{r},\vec{r}') d^3r d^3r' - \mu_F \int P_k(\vec{r},\vec{r}) d^3r\right] = 0 \tag{16.27}$$

Wir vermerken an dieser Stelle, daß wir im weiteren in Übereinstimmung mit anderen Autoren (z.B. [5],[6]) immer von der Hermitezität von $F[\gamma_0,\vec{r}',\vec{r}]$ ausgehen werden. Denn $F[\gamma_0,r',r]$ ist genau die physikalische Größe, die als der effektive Hamilton-Operator aufzufassen ist. Des weiteren sei hervorgehoben, daß die Variationsgleichungen Gl. (16.24) und (16.27) zusammen mit den zu den Lagrangeparameters $\lambda_{j,K}(\vec{r},\vec{r}')$, μ_F,τ_K gehörenden Nebenbedingungen Bestimmungsgleichungen für die Projektoren $P_K(\vec{r},\vec{r}')$ und Besetzungszahlen n_K sind, welche die Grundzustandsdichtematrix $\gamma_0(\vec{r},\vec{r}')$ aufbauen. Bezüglich der Darstellung von $\gamma(\vec{r},\vec{r}')$ nach Gl. (16.3) vereinbaren wir, daß der größtmögliche Eigenwert 1 mit $n_1 = 1$ bezeichnet wird. Entsprechend ist

$P_1(\vec{r},\vec{r}')$ der zum Eigenraum von $n_1 = 1$ gehörende Projektor. D.h.:

$$\gamma(\vec{r}_1,\vec{r}_1') = 1 \cdot P_1(\vec{r}_1,\vec{r}_1') + \sum_{K \geq 2} n_K P_K(\vec{r}_1,\vec{r}_1') \tag{16.28}$$

Die Anwendung der Variationsgleichung Gl. (16.24) auf den Projektor $P_K(\vec{r}_2,\vec{r}')$ gefolgt von einer Integration über $\vec{r}'$ führt uns, sofern wir die Orthogonalität Gl. (16.10) der Projektoren berücksichtigen, auf die Eigenwertgleichung für die Projektoren $P_K(\vec{r},\vec{r}')$

$$\cos^2\theta_K \int F[\gamma_{01}\vec{r}_1'\vec{r}]\, P_K(\vec{r}_2,\vec{r}')\, d\vec{r}' - \sum_j \int P_K(\vec{r}_2,\vec{r}_1')\, \lambda_{j,K}(\vec{r}_{11},\vec{r}_1')\, P_j(\vec{r}_{11},\vec{r}_1)\, d\vec{r}_{11}^{\,3}\, d\vec{r}_1^{\,3} = \tau_K P_K(\vec{r}_2,\vec{r}) \tag{16.29}$$

Auch diese Eigenwertgleichungen sind, wie bereits bei den Variationsgleichungen vermerkt, Bestimmungsgleichungen für die Projektoren $P_K(\vec{r},\vec{r}')$ der Grundzustandsdichtematrix. Aus obiger Beziehung läßt sich eine Verbindung mit der Variationsgleichung Gl. (16.27) herstellen. Dazu ist in Gl. (16.29) $\vec{r}_2 = \vec{r}$ zu setzen und über $\vec{r}$ zu integrieren:

$$\cos^2\theta_K \int F[\gamma_{01}\vec{r}_1'\vec{r}]\, P_K(\vec{r}_1,\vec{r}_1')\, d\vec{r}^{\,3}\, d\vec{r}_1^{\,3} - \int \lambda_{K,K}(\vec{r}_1,\vec{r}_1')\, P_K(\vec{r}_1,\vec{r}_1')\, d\vec{r}^{\,3}\, d\vec{r}_1^{\,3} - \tau_K d_K = 0 \tag{16.30}$$

Wir vergleichen Gl. (16.27) und Gl. (16.30) und treffen dabei die folgende Fallunterscheidung:

I. $\theta_1 = 0 \Leftrightarrow n_1 = 1$ d.h. $K = 1$

In diesem Fall ist Gl. (16.27) automatisch erfüllt, da $\sin 2\theta_1 = 0$. Gl. (16.30) nimmt die Form an:

$$\int F[\gamma_{01}\vec{r}_1'\vec{r}]\, P_1(\vec{r}_1,\vec{r}_1')\, d\vec{r}^{\,3}\, d\vec{r}_1^{\,3} - \int \lambda_{1,1}(\vec{r}_1,\vec{r}_1')\, P_1(\vec{r}_1,\vec{r}_1')\, d\vec{r}^{\,3}\, d\vec{r}_1^{\,3} - \tau_1 d_1 = 0 \tag{16.31}$$

Tritt nur dieser Fall ein, d.h. ist die Dichtematrix $\gamma(\vec{r},\vec{r}')$ von der Form $\gamma(\vec{r},\vec{r}') = P_1(\vec{r},\vec{r}')$ und daher idempotent, so führt die Darstellung des Projektors mittels natürlicher Orbitale auf Eigenwertgleichungen der üblichen Art, wie wir sie weiter unten angeben werden.

II. $\theta_K \neq 0 \iff 0<n_K<1$ d.h. $K > 1$

Jetzt ist $\sin 2\theta_K \neq 0$ und Gl. (16.26) lautet:

$$\int F[\gamma_{01}\vec{r}_1'\vec{r}]\, P_K(\vec{r}_1\vec{r}')\, d^3r\, d^3r' = \mu_F \int P_K(\vec{r}_1\vec{r})\, d^3r = \mu_F d_K \quad \text{für } K>1 \tag{16.32}$$

Diese Relation ist mit Gl. (16.30) nur dann in Einklang zu bringen, wenn gilt:

$$\left[\mu_F \cos^2\theta_K - \gamma_K\right] \int P_K(\vec{r}_1\vec{r})\, d^3r = \int \lambda_{K,K}(\vec{r}_1\vec{r}')\, P_K(\vec{r}_1\vec{r}')\, d^3r\, d^3r' \tag{16.33}$$

zu vermerken ist noch, daß dieser Fall nicht ganzzahliger Besetzungszahlen genau bei nicht idempotenten Dichtematrizen auftritt. Natürlich ist das gesamte System der Bestimmungsgleichungen in diesem Fall viel aufwendiger und schwieriger als im Fall I. Diese Kompliziertheit rührt nicht zuletzt daher, daß die Variationsgleichungen Gl. (16.24 bzw. die Eigenwertgleichungen Gl. (16.29) nicht nur durch die Selbstkonsistenzbedingung $\gamma_0(\vec{r},\vec{r}') = \sum_K n_K P_K(\vec{r},\vec{r}')$ sondern auch durch die Nebenbedingung Gl. (16.10) $\delta_{jK} P_K(\vec{r}_1,\vec{r}_3) - \int P_j(\vec{r}_1,\vec{r}_2)\, P_K(\vec{r}_2,\vec{r}_3)\, d^3r_2 = 0$ verkoppelt sind.

Wir kommen auf obige Aussagen, insbesondere auf die Interpretation von Gl. (16.32) später wieder zurück.
Aufbauen auf der Eigenwertgleichung Gl. (16.29) streben wir jetzt den Nachweis der gemeinsamen Diagonalisierbarkeit von $F[\gamma_0,\vec{r}',\vec{r}]$ und den Projektoren $P_K(\vec{r},\vec{r}')$ an. Zu diesem Zweck ist zunächst eine Vorbetrachtung anzustellen. Wir multiplizieren die Eigenwertgleichung Gl. (16.29) mit $\cos^2\theta_1\, P_1(\vec{r},\vec{r}_3)$ und integrieren über $\vec{r}$:

$$\cos^2\theta_K \cos^2\theta_\ell \int P_\ell(\vec{r}_1\vec{r}_3) F[\gamma_{01}\vec{r}_1'\vec{r}]\, P_K(\vec{r}_2\vec{r}')\, d^3r\, d^3r' \tag{16.34}$$

$$-\cos^2\theta_\ell \int P_K(\vec{r}_2\vec{r}')\, \lambda_{\ell,K}(\vec{r}_1\vec{r}')\, P_\ell(\vec{r}_1\vec{r}_3)\, d^3r_1\, d^3r' = \gamma_K \cos^2\theta_\ell\, \delta_{K,\ell}\, P_K(\vec{r}_2\vec{r}_3)$$

Der erste Term in dieser Gleichung kann wegen der Hermitezität des Operators $F[\gamma_0,\vec{r}',\vec{r}]$ nach Gl. (3.26) geschrieben werden als:

$$\cos^2\theta_K \cos^2\theta_\ell \int P_\ell(\vec{r}_1\vec{r}_3) F[\gamma_{0,1}\vec{r}_1'\vec{r}] P_K(\vec{r}_2,\vec{r}') d^3r\, d^3r'$$

$$= \cos^2\theta_K \cos^2\theta_\ell \int \left[\overset{*}{F}[\gamma_{0,1}\vec{r}_1\vec{r}'] P_\ell(\vec{r}_1\vec{r}_3)\right] P_K(\vec{r}_2,\vec{r}') d^3r\, d^3r'$$

$$= \cos^2\theta_K \cos^2\theta_\ell \int \left[F[\gamma_{0,1}\vec{r}_1\vec{r}'] P_\ell(\vec{r}_3,\vec{r})\right]^* P_K(\vec{r}_2,\vec{r}') d^3r\, d^3r' \qquad (16.35)$$

Dieses Ergebnis läßt sich mit Hilfe der Eigenwertgleichung Gl. (16.29) formuliert für $P_1(\vec{r}_3,\vec{r})$ und den Beziehungen Gl. (16.14) und (16.17) umgestalten zu:

$$\cos^2\theta_K \cos^2\theta_\ell \int P_\ell(\vec{r}_1\vec{r}_3) F[\gamma_{0,1}\vec{r}_1'\vec{r}] P_K(\vec{r}_2,\vec{r}') d^3r\, d^3r'$$

$$= \cos^2\theta_K \int \left[\sum_j \int P_j(\vec{r}_3,\vec{r}) \lambda_{j,\ell}(\vec{r}_1,\vec{r}) P_j(\vec{r}_1,\vec{r}')\, d^3r_1 d^3r + \tau_\ell P_\ell(\vec{r}_3,\vec{r}')\right]^* P_K(\vec{r}_2,\vec{r}') d^3r'$$

$$= \cos^2\theta_K \int \left[\sum_j \int P_j(\vec{r}_1',\vec{r}_1) \lambda_{\ell,j}(\vec{r}_1\vec{r}_1) P_\ell(\vec{r}_1\vec{r}_3) d^3r_1 d^3r + \tau_\ell P_\ell(\vec{r}_1'\vec{r}_3)\right] P_K(\vec{r}_2,\vec{r}') d^3r'$$

$$= \cos^2\theta_K \left[\int P_K(\vec{r}_2,\vec{r}_1) \lambda_{\ell,K}(\vec{r}_1\vec{r}_1) P_\ell(\vec{r}_1\vec{r}_3) d^3r_1 d^3r + \tau_\ell P_\ell(\vec{r}_2,\vec{r}_3)\right] \qquad (16.36)$$

Mit diesem Resultat gehen wir in Gl. (16.34) ein und erhalten:

$$\left[\cos^2\theta_K - \cos^2\theta_\ell\right] \int P_K(\vec{r}_2,\vec{r}_1) \lambda_{\ell,K}(\vec{r}_1,\vec{r}_1) P_\ell(\vec{r}_1',\vec{r}_3) d^3r_1 d^3r_1'$$

$$= \left[\tau_K \cos^2\theta_\ell - \tau_\ell \cos^2\theta_K\right] \delta_{K,\ell} P_\ell(\vec{r}_2,\vec{r}_3) \qquad (16.37)$$

oder

$$\int P_K(\vec{r}_2,\vec{r}_1) \lambda_{\ell,K}(\vec{r}_1',\vec{r}_1) P_\ell(\vec{r}_1',\vec{r}_3) d^3r_1 d^3r_1' = 0 \quad \text{für } K \neq \ell \qquad (16.38)$$

Wir beschließen unser Vorbetrachtung indem wir angeben, wie sich die Eigenwertgleichung Gl. (16.29) aufgrund von Gl. (16.38) vereinfacht:

$$\cos^2\theta_K \int F[\gamma_{0,1}\vec{r}_1'\vec{r}] P_K(\vec{r}_2,\vec{r}') d^3r' - \int P_K(\vec{r}_2,\vec{r}') \lambda_{K,K}(\vec{r}_1,\vec{r}') P_K(\vec{r}_1,\vec{r}) d^3r_1 d^3r'$$

$$= \tau_K P_K(\vec{r}_2,\vec{r}) \qquad (16.39)$$

Die eigentliche Aufgabe soll nun der Nachweis sein, daß die hermiteschen Größen $F[\gamma_o,\vec{r}',\vec{r}]$ und die $P_K(\vec{r},\vec{r}')$ gemeinsam diagonalisiert werden können. Dies ist genau dann der Fall, wenn der Kommutator von $F[\gamma_o,\vec{r}',\vec{r}]$ und $P_K(\vec{r},\vec{r}')$ verschwindet. Zu diesem Zweck formulieren wir die Variationsgleichung Gl. (16.24) nicht für das Argumentenpaar $(\vec{r}',\vec{r})$ sondern für $(\vec{r}_2,\vec{r}')$:

$$\cos^2\theta_K\, F[\gamma_o,\vec{r}_2,\vec{r}'] + \lambda_{K,K}(\vec{r}_1'\vec{r}_2) - \sum_j \int \Big[\lambda_{K,j}(\vec{r}_1'\vec{r}_1) P_j(\vec{r}_2,\vec{r}_1) + P_j(\vec{r}_1,\vec{r}') \lambda_{j,K}(\vec{r}_1,\vec{r}_2) \Big] d^3r_1 - \tau_K \delta(\vec{r}'-\vec{r}_2) = 0 \tag{16.40}$$

Die Anwendung von $\int d^3r'\, P_K(\vec{r}',\vec{r})$ auf diese Beziehung liefert bei Beachtung der Orthogonalität der Projektoren Gl. (16.10) den Ausdruck:

$$\cos^2\theta_K \int P_K(\vec{r}_1'\vec{r}) F[\gamma_o,\vec{r}_2,\vec{r}'] d^3r' - \sum_j \int P_K(\vec{r}_1'\vec{r}) \lambda_{K,j}(\vec{r}_1'\vec{r}_1) P_j(\vec{r}_2,\vec{r}_1) d^3r_1 d^3r' - \tau_K P_K(\vec{r}_2,\vec{r}) = 0 \tag{16.41}$$

Das Resultat Gl. (16.38) unserer Vorbetrachtung ermöglicht eine Vereinfachung dieser Beziehung:

$$\cos^2\theta_K \int P_K(\vec{r}_1'\vec{r}) F[\gamma_o,\vec{r}_2,\vec{r}'] d^3r' - \int P_K(\vec{r}_2,\vec{r}_1) \lambda_{K,K}(\vec{r}_1'\vec{r}_1) P_K(\vec{r}_1'\vec{r}) d^3r_1 d^3r' = \tau_K P_K(\vec{r}_2,\vec{r}) \tag{16.42}$$

Durch Subtraktion von Gl. (16.39) und (16.42) entsteht:

$$\cos^2\theta_K \int \Big[F[\gamma_o,\vec{r}_1',\vec{r}] P_K(\vec{r}_2,\vec{r}') - P_K(\vec{r}_1'\vec{r}) F[\gamma_o,\vec{r}_2,\vec{r}'] \Big] d^3r' = 0 \tag{16.43}$$

Für Projektoren $P_K(\vec{r},\vec{r}')$, welche zu Eigenwerten $n_K = \cos^2\theta_K \neq 0$ gehören, folgt hieraus die Vertauschbarkeit mit $F[\gamma_o,\vec{r}',\vec{r}]$:

$$\int \Big[F[\gamma_o,\vec{r}_1'\vec{r}] P_K(\vec{r}_2,\vec{r}') - P_K(\vec{r}_1'\vec{r}) F[\gamma_o,\vec{r}_2,\vec{r}'] \Big] d^3r' = 0 \tag{16.44}$$

oder formal

$$\{F, P_K\}_- = 0 \tag{16.45}$$

Diese Vertauschbarkeit gilt selbstverständlich nur für diejenigen Projektoren $P_K(\vec{r},\vec{r}')$, welche die Grundzustandsdichtematrix $\gamma_o(\vec{r},\vec{r}')$ aufbauen, d.h. Lösungen der Variationsgleichungen nebst der zugehörigen Nebenbedingungen sind.
Wegen Gl. (16.45) können schließlich die Eigenfunktionen von $F[\gamma_o,\vec{r}',\vec{r}]$

$$\int F[\gamma_o,\vec{r}',\vec{r}]\,\phi_{\mu,\alpha_\mu}(\vec{r}')\,d^3r' = \varepsilon_\mu\,\phi_{\mu,\alpha_\mu}(\vec{r}) \tag{16.46}$$

α_μ = Entartungsindex des zur Einteilchenenergie ε_μ gehörenden Eigenraums

benutzt werden, um auch die $P_K(\vec{r},\vec{r}')$ und damit $\gamma(\vec{r},\vec{r}')$ zu diagonalisieren:

$$P_K(\vec{r},\vec{r}') = \sum_{\mu,\alpha_\mu} q_{\mu,\alpha_\mu}(K)\,\phi^*_{\mu,\alpha_\mu}(\vec{r})\,\phi_{\mu,\alpha_\mu}(\vec{r}') \tag{16.47}$$

wobei

$$q_{\mu,\alpha_\mu}(K) := \begin{cases} 1 & \text{wenn } \phi^*_{\mu,\alpha_\mu}(\vec{r})\,\phi_{\mu,\alpha_\mu}(\vec{r}') \text{ in } P_K(\vec{r},\vec{r}') \text{ enthalten ist} \\ 0 & \text{sonst} \end{cases} \tag{16.48}$$

und schließlich:

$$\gamma_o(\vec{r},\vec{r}') = \sum_K n_K \sum_{\mu,\alpha_\mu} q_{\mu,\alpha_\mu}(K)\,\phi^*_{\mu,\alpha_\mu}(\vec{r})\,\phi_{\mu,\alpha_\mu}(\vec{r}') \tag{16.49}$$

Der Vergleich mit dem Coleman-Theorem zeigt, daß die $\phi_{\mu,\alpha_\mu}(\vec{r})$ als die NO und die n_K als die zugehörigen Besetzungszahlen zu interpretieren sind.
Die gemeinsame Diagonalisierbarkeit von $F[\gamma_o,\vec{r}',\vec{r}]$ und $P_K(\vec{r},\vec{r}')$ bzw. $\gamma_o(\vec{r},\vec{r}')$ war die Konsequenz der ersten (Gl. (16.24)) der beiden Variationsgleichungen. Ein nicht minder wichtiges Ergebnis kann aus der zweiten Variationsgleichung Gl. (16.27) abgeleitet werden. Für diejenigen Projektoren $P_K(\vec{r},\vec{r}')$, die zu Besetzungszahlen $n_K \neq 0,1$ gehören, konnten wir von der zweiten Variationsgleichung zur Relation Gl. (16.32) gelangen. Wird jetzt $P_K(\vec{r},\vec{r}')$ in seiner nach Gl. (16.47) diagonalisierten Form eingesetzt so ergibt sich:

$$\sum_{\mu'\mu} q_{\mu,\alpha_\mu}^{(K)} \varepsilon_\mu = \mu_F d_K \qquad \text{für } K>1 \tag{16.50a}$$

oder

$$\frac{\sum_{\mu\alpha_\mu} q_{\mu,\alpha_\mu}^{(K)} \varepsilon_\mu}{d_K} = \mu_F \qquad \text{für } K>1 \tag{16.50b}$$

Wir erhalten also folgende bemerkenswerte Mittelwertregel: Im Grundzustand werden die Projektoren $P_K(\vec{r},\vec{r}')$, die zu Besetzungszahlen $0 < n_K = \cos^2 \theta_K < 1$ gehören, in ganz bestimmter Weise von den NO $\phi_{\mu,\alpha_\mu}(\vec{r})$ aufgebaut. In jedem dieser Projektoren sind die NO $\phi_{\mu,\alpha_\mu}(\vec{r})$ in einer solchen Weise vertreten, daß die Summe ihrer Einteilchenergien gleich dem Produkt der Dimension des Projektors d_K mit der Fermi-Energie μ_F ist. Auf diese Weise wird erreicht, daß der mittlere Wert der Einteilchenenergien ε_μ der in $P_K(\vec{r},\vec{r}')$ enthaltenen NO $\phi_{\mu,\alpha_\mu}(\vec{r})$ den Wert μ_F (= Fermi-Energie) annimmt. Diese Besetzungsregel gilt nicht für die NO, welche den zur Besetzungszahl $n_1 = 1$ gehörenden Projektor $P_1(\vec{r},\vec{r}')$ aufbauen. D.h. die vollständig besetzten NO ($n_1 = 1$) können hinsichtlich ihrer Einteilchenenergie beliebig verteilt sein.

Dieses Ergebnis unterscheidet sich deutlich von dem Resultat, welches mit der üblichen Methode gewonnen wurde, auf welche wir im Zusammenhang mit Gl. (16.23) eingegangen sind. Diese zweifelhafte Vorgehensweise führt auf das vereinfachende Ergebnis, daß <u>alle</u> NO $\phi_1(\vec{r})$ (siehe Gl. (16.21)), die nur teilweise besetzt sind $n_1 \neq 0,1$, Eigenfunktionen von $F[\gamma_0,\vec{r}',\vec{r}]$ zum <u>selben</u> Eigenwert μ_F sind:

$$\int F[\gamma_0,\vec{r}',\vec{r}]\, \phi_\ell(\vec{r}')\, d^3r' = \mu_F \phi_\ell(\vec{r}) \qquad \text{für alle } \ell \text{ mit } 0<n_\ell<1 \tag{16.51}$$

Wie unser Verfahren, dem wirklich unabhängige Variationsgrößen zugrunde liegen, zeigt, muß dies keineswegs der Fall sein. Lediglich der Mittelwert der Einteilchenenergien aller zu den Projektoren $P_K(\vec{r},\vec{r}')$ beitragenden NO, muß den Wert der Fermi-Energie

μ_F annehmen. Die Ursache für das Zustande kommen des vereinfachenden Resultats Gl. (16.51) kann leicht aufgespürt werden. Wie weiter oben dargelegt, führt die Variation der θ_j in dieser Methode zu der Variationsgleichung (siehe Gl. (16.23)):

$$\frac{\partial \tilde{E}}{\partial \theta_j} = 0 \tag{16.52}$$

Weil die Dimensionen der zu den Eigenwerten $n_j = \cos^2 \theta_j$ gehörenden Eigenräumen nicht explizit beachtet werden, ignoriert man bei der Formulierung von Gl. (16.52) die Möglichkeit, daß gewisse Besetzungszahlen n_j d.h. gewisse θ_j mehrfach auftreten. Tritt beispielsweise die Besetzungszahl n_j bzw. θ_j zweifach auf, d.h. $n_j = n_K$ bzw. $\theta_j = \theta_K$, dann lautet die zugehörige Variationsgleichung abweichend von Gl. (16.52)

$$\frac{\partial \tilde{E}}{\partial \theta_j} + \frac{\partial \tilde{E}}{\partial \theta_k} = 0 \quad \text{für } \theta_j = \theta_K \tag{16.53}$$

Weil die Variationsgleichung (16.52) direkt mit der Relation Gl. (16.51) verknüpft ist, ist in der Mißachtung der möglichen Vielfachheit der Eigenwerte $n_j = \cos^2 \theta_j$ die Ursache für das vereinfachende Resultat Gl. (16.51) erkannt. Wie an dem eben erläuterten Beispiel deutlich wird, impliziert die Variationsgleichung Gl. (16.52) die unausgesprochene Annahme, daß alle Eigenwerte $n_j = \cos^2 \theta_j$ einfach, d.h. alle zugehörigen Eigenräume eindimensional sind. Diese implizite Annahme hat eine zusätzliche Konsequenz. Sind nämlich die durch $\gamma_0(\vec{r},\vec{r}')$ eindeutig festgelegten Projektoren $P_K(\vec{r},\vec{r}')$ im Sinne dieser Annahme alle eindimensional, so sind auch die zugehörigen NO $\phi_K(\vec{r})$:

$$P_K(\vec{r},\vec{r}') = \phi_K^*(\vec{r})\,\phi_K(\vec{r}') \tag{16.54}$$

eindeutig bestimmt. Nur in diesem Spezialfall ist es daher erlaubt, die NO $\phi_K(\vec{r})$ als unabhängige Variable zu betrachten und die Variationsgleichung (siehe Gl. (16.23)):

$$\frac{\partial E}{\partial \phi_K^*(\vec{r})} = 0$$

zu fordern. Untersuchen wir also zum Vergleich das Resultat Gl. (16.50), welches mit Hilfe unserer auf dem eindeutigen sowie

vollständigen Variablensatz ($n_K, d_K, P_K(\vec{r},\vec{r}')$) beruhenden Methode gewonnen wurde, in dem Sonderfall, daß alle Projektoren $P_K(\vec{r},\vec{r}')$ mit $n_K \neq 0,1$ eindimensional sind, d.h. $d_K = \int P_K(\vec{r},\vec{r})d^3r = 1$ so führt unser Verfahren folgerichtig zum selben Resultat Gl. (16.51), wie die oben kritisierte übliche Methode.

Fassen wir also die Konsequenzen des Variationsproblems zusammen, so ergibt sich folgendes Bild:

I. Durch die unabhängige Variation nach den Projektoren $P_K(\vec{r},\vec{r}')$ und den zugehörigen Besetzungszahlen n_K bzw. θ_K wurden wir zum einen auf die Eigenwertgleichung Gl. (16.39) für die Projektoren und zum anderen auf Gl. (16.27) geführt. Zusammen mit den Nebenbedingungen des Problems sind diese Relationen die Bestimmungsgleichungen für die Projektoren $P_K(\vec{r},\vec{r}')$ und ihre Besetzungszahlen n_K bzw. θ_K. Insbesondere die Nebenbedingungen der Orthogonalität der einzelnen Projektoren

$$\delta_{jk} P_k(\vec{r}_1,\vec{r}_3) - \int P_j(\vec{r}_1,\vec{r}_2) P_k(\vec{r}_2,\vec{r}_3) d^3r_2 = 0 \qquad (16.10)$$

und die Selbstkonsistenzbedingung

$$\gamma_0(\vec{r},\vec{r}') = \sum_K n_k P_k(\vec{r},\vec{r}') \qquad (16.55)$$

verkoppeln die Eigenwertgleichung für die $P_K(\vec{r},\vec{r}')$ in impliziter Art und Weise.

II. Eine explizite Lösung dieses komplizierten Gleichungssystems ist nicht leicht anzugeben. Gleichwohl waren wir in der Lagen weitere wichtige Resultate daraus abzuleiten. So konnten wir aus der Variationsgleichung nach den Projektoren $P_K(\vec{r},\vec{r}')$ Gl. (16.24) schließen, daß die Eigenfunktion $\phi_{\mu,\alpha_\mu}(\vec{r})$ des effektiven Hamiltonoperators $F[\gamma_0,\vec{r}',\vec{r}]$

$$\int F[\gamma_0,\vec{r}',\vec{r}]\, \phi_{\mu,\alpha_\mu}(\vec{r}')d^3r' = \varepsilon_\mu \phi_{\mu,\alpha_\mu}(\vec{r}) \qquad (16.46)$$

die Diagonalisierung der Projektoren $P_K(\vec{r},\vec{r}')$ und damit die Diagonalisierung der Dichtematrix $\gamma_o(\vec{r},\vec{r}')$ erlauben:

$$\gamma_o(\vec{r},\vec{r}') = \sum_K n_K \sum_{\mu\alpha_\mu} q_{\mu\alpha_\mu}(K)\, \phi^*_{\mu\alpha_\mu}(\vec{r})\, \phi_{\mu\alpha_\mu}(\vec{r}') \qquad (16.49)$$

Dadurch war der Anschluß an vertraute Orbitaldarstellungen hergestellt.

Aus der Variationsgleichung nach den Besetzungszahlen n_K bzw. θ_K (Gl. (16.27)) konnten wir folgern, daß diejenigen Projektoren $P_K(\vec{r},\vec{r}')$, welche zu Besetzungszahlen $n_K \neq 0,1$ gehören, in einer solchen Weise aus den Eigenfunktionen $\phi_{\mu\alpha_\mu}(\vec{r})$ von $F[\gamma_o,\vec{r}',\vec{r}]$ aufgebaut sind, daß die Mittelwertregel Gl. (16.50) erfüllt ist:

$$\frac{\sum_{\mu\alpha_\mu} q_{\mu\alpha_\mu}(K)\,\varepsilon_\mu}{d_K} = \mu_F \quad \text{für } K < 1 \text{, d.h. } n_K \neq 0,1 \qquad (16.50)$$

Für den Projektor $P_1(\vec{r},\vec{r}')$ zur Besetzungszahl $n_1 = 1$ galt keine derartige Beschränkung.

Wie sich die Orbitale $\phi_{\mu,\alpha_\mu}(\vec{r})$, die die Projektoren $P_K(\vec{r},\vec{r}')$ mit Besetzungszahlen $n_K \neq 0,1$ aufbauen, hinsichtlich ihrer Einteilchenenergie ε_μ zum effektiven Hamiltonoperator $F[\gamma_o,\vec{r}',\vec{r}]$ verteilen, kann nur die explizite Lösung zeigen. Die Regel Gl. (16.50) legt lediglich den Mittelwert der Verteilung fest. Schließlich ist noch die Anzahl d_K der die einzelnen Projektoren $P_K(\vec{r},\vec{r}')$ aufbauenden Orbitale $\phi_{\mu,\alpha_\mu}(\vec{r})$ festzulegen. Die d_K wurden zunächst als feste Parameter behandelt. Diese Anzahl d_K der Orbitale muß durch die diskrete Minimierung des Energiefunktionals bestimmt werden. Es handelt sich dabei genau um die Variation der d_K, die als zweiter Schritt im Rahmen des zweistufigen Variationsverfahrens der Gl. (16.8) gefordert wurde.

Nach dieser knappen Zusammenstellung der aus den Variationsgleichungen abgeleiteten Resultate zeigen wir noch wie sich der Wert des Energiefunktionals mit Hilfe der Eigenfunktionen $\phi_{\mu,\alpha_\mu}(\vec{r})$ und der zugehörigen Eigenwerte ε_μ des effektiven Hamiltonoperators $F[\gamma,\vec{r}',\vec{r}]$ ausdrücken läßt. Man muß dazu auf die

explizite Gestalt von $F[\gamma,\vec{r}',\vec{r}]$ zurückgehen und erhält

$$E[\gamma_o] = \int F[\gamma_{o1},\vec{r}_1\vec{r}']\,\gamma_o(\vec{r}_1\vec{r}')\,d^3r\,d^3r' - \frac{1}{2}\int n_o(\vec{r})\,n_o(\vec{r}')\,u(\vec{r}_1\vec{r}')\,d^3r\,d^3r'$$

$$+E_x[\gamma_{o1}\gamma_o^*] - 2\int \frac{\delta E_x[\gamma_{o1}\gamma_o^*]}{\delta\,\gamma_o(\vec{r}_1\vec{r}')}\,\gamma_o(\vec{r}_1\vec{r}')\,d^3r\,d^3r' \qquad (16.56)$$

Unter Benutzung der Eigenwertgleichung Gl. (16.46) läßt sich der erste Summand in dieser Beziehung ausdrücken durch:

$$\int F[\gamma_{o1},\vec{r}_1\vec{r}']\,\gamma_o(\vec{r}_1\vec{r}')\,d^3r\,d^3r' = \sum_K n_K \sum_{\mu_1\alpha_\mu} q_{\mu_1\alpha_\mu}^{(K)}\varepsilon_\mu \qquad (16.57)$$

Die Mittelwertregel Gl. (16.50) erlaubt es in Gl. (16.57) des Summanden für K = 1, d.h. $n_1 = 1$ abzuspalten, so daß sich schließlich die Gesamtenergie $E[\gamma_o]$ für die Grundzustandsdichtematrix $\gamma_o(\vec{r},\vec{r}')$ angeben läßt zu:

$$E[\gamma_o] = \sum_{\mu_1\alpha_\mu} q_{\mu_1\alpha_\mu}^{(1)}\varepsilon_\mu + \mu_F\sum_{K>1} n_K d_K - \frac{1}{2}\int n_o(\vec{r})\,n_o(\vec{r}')\,u(\vec{r}_1\vec{r}')\,d^3r\,d^3r'$$

$$+E_x[\gamma_{o1}\gamma_o^*] - 2\int \frac{\delta E_x[\gamma_{o1}\gamma_o^*]}{\delta\,\gamma_o(\vec{r}_1\vec{r}')}\,\gamma_o(\vec{r}_1\vec{r}')\,d^3r\,d^3r' \qquad (16.58)$$

Aus all dem ist ersichtlich, daß das gesamte Minimierungsverfahren wesentlich komplizierter ist, als die übliche Methode, die Einteilchenorbitale mit n = 1 nach wachsender Einteilchenenergie zu besetzen. Denn einzelne Anteile der Energie (siehe etwa Gl. (16.58)) können je nach Verteilung zu- oder abnehmen. Entscheidend ist allerdings nicht das Minimum eines Energieanteils, wie beispielsweise die Summe der Einteilchenenergien, sondern das Minimum der Gesamtenergie.

Wenn die Idempotenz der Grundzustandsdichtematrix eines gewissen Problems von vorn herein bekannt wäre und nicht nur angenommen würde wie z.B. beim Hartree-Fock-Verfahren, so würde sich das Variationsproblem entscheidend vereinfachen. Da idempotente Grundzustandsdichtematrizen $\gamma_o(\vec{r},\vec{r}')$ lediglich den Eigenwert $n_1 = 1$ aufweisen, besitzen sie die Darstellung:

$$\gamma_o(\vec{r}_1\vec{r}') = P_1(\vec{r}_1\vec{r}') \qquad (16.59)$$

wobei $P_1(\vec{r},\vec{r}')$ wegen der Nebenbedingung fester Teilchenzahl N-dimensional ist, d.h. $d_1 = \int P_1(\vec{r},\vec{r})d^3r = N$. In diesem Fall sind also genau N Orbitale $\phi_{\mu,\alpha_\mu}(\vec{r})$ so zu bestimmen, daß das Energiefunktional $E[\gamma]$ minimal wird:

$$E[\gamma_0] = Min\Big[\sum_{\mu,\alpha_\mu} q_{\mu,\alpha_\mu}(1)\varepsilon_\mu - \frac{1}{2}\int n(\vec{r})n(\vec{r}')u(\vec{r},\vec{r}')d\vec{r}^3d\vec{r}'^3$$
$$+E_x[\gamma,\gamma^*] - 2\int\frac{\delta E_x[\gamma,\gamma^*]}{\delta\gamma(\vec{r},\vec{r}')}\gamma(\vec{r},\vec{r}')d\vec{r}^3d\vec{r}'^3\Big] \qquad (16.60)$$

und

$$\gamma_0(\vec{r},\vec{r}') = \sum_{\mu,\alpha_\mu} q_{\mu,\alpha_\mu}(1)\phi^*_{\mu,\alpha_\mu}(\vec{r})\phi_{\mu,\alpha_\mu}(\vec{r}') = \sum_{\ell=1}^{N}\phi^*_\ell(\vec{r})\phi_\ell(\vec{r}') \qquad (16.61)$$

Bei der Minimierung im Sinne von Gl. (16.60) sind die Wechselwirkungs- und Austauschterme im allgemeinen mitbestimmend. Nur bei Wechselwirkungsfreiheit ergibt die Besetzung der Orbitale $\phi_{\mu,\alpha_\mu}(\vec{r})$ nach wachsenden Einteilchenenergien das Minimum der Gesamtenergie.

Aus den Variationsgleichungen Gl. (16.24) in Parameterdarstellung bzw. aus den Eigenwertgleichungen Gl. (16.39) läßt sich ganz analog wie in § 4 das Virial-Theorem herleiten. Damit ist die Allgemeingültigkeit der Funktionalgleichung für $E_x[\gamma,\gamma^*]$ bewiesen auch ohne die Einschränkungen, die im § 3 gemacht wurden.

17. Zusammenfassung

Der Energie-Erwartungswert eines wechselwirkenden Fermionensystems im nichtentarteten Grundzustand kann aufgrund des Hohenberg-Kohn Theorems als ein universelles Funktional E[n] der Dichte $n(\vec{r})$ dargestellt werden. In der vorliegenden Arbeit sind beliebige (spinunabhängige) Zweiteilchenwechselwirkungen zugelassen, weshalb eine Abhängigkeit des universellen Energiefunktionals von der Art der Wechselwirkung $u(\vec{r},\vec{r}')$ zu berücksichtigen ist. Das Energiefunktional E[n] wurde in seine einzelnen Anteile aufgespalten. Es sind dies die kinetische Energie, der klassische Anteil der inneren Wechselwirkungsenergie, die Austauschenergie sowie die Energie im äußeren Potential $v(\vec{r})$. Für das weitere war es wesentlich, über exakt definierte Funktionale der Austausch- und Korrelations-Energie $E_x[n]$ und $E_c[n]$ zu verfügen.

Die Austauschenergie $E_x[n]$ wurde hierbei als Differenz zwischen der gesamten inneren Wechselwirkungsenergie U[n] und der klassischen Wechselwirkungsenergie definiert

$$E_x[n] := U[n] - \frac{1}{2}\int n(\vec{r})\, n(\vec{r}')\, u(\vec{r},\vec{r}')\, d^3r\, d^3r' \qquad (17.1)$$

Damit ist es nur natürlich, die Korrelationsenergie $E_c[n]$ aufzufassen als die Differenz zwischen der exakten kinetischen Energie T[n] und der kinetischen Energie $T_s[n]$ eines wechselwirkungsfreien Systems gleicher Dichte:

$$E_c[n] := T[n] - T_s[n] \qquad (17.2)$$

Im Sinne dieser Definition besteht die Korrelationsenergie ausschließlich aus kinetischen Energieanteilen.
Wir haben unser Hauptaugenmerk zunächst auf die Klasse der homogenen Zweiteilchenwechselwirkungen gerichtet, welche die Coulombwechselwirkung einschließt.

Unter Benutzung des Virial-Theorems konnte gezeigt werden, daß

die einzelnen Energieanteile folgende Funktionalgleichungen erfüllen:

$$h_u E_x[n] - \int n(\vec{r})\,(\vec{r}\cdot\nabla)\,\frac{\delta E_x[n]}{\delta n(\vec{r})}\,d^3r = 0 \qquad (17.3)$$

$$2E_c[n] + \int n(\vec{r})\,(\vec{r}\cdot\nabla)\,\frac{\delta E_c[n]}{\delta n(\vec{r})}\,d^3r = 3\Omega\,P_c(\Omega) \qquad (17.4)$$

$$2T[n] + \int n(\vec{r})\,(\vec{r}\cdot\nabla)\,\frac{\delta T[n]}{\delta n(\vec{r})}\,d^3r = 3\Omega\,P(\Omega) \qquad (17.5)$$

Die vom Druck $P(\Omega)$ bzw. $P_c(\Omega)$ abhängigen Terme sind nur bei unendlichen Systemen von Bedeutung. Der universelle Charakter dieser Gleichungen wird dadurch unterstrichen, daß sie nicht in expliziter Weise vom äußeren Potential $v(\vec{r})$ abhängen. Die nicht exakt bekannten Anteile im Energiefunktional E[n] sind die kinetische Energie T[n], die Austauscheinergie $E_x[n]$ und die Korrelationsenergie $E_c[n]$. Mit den Gln. (17.3) bis (17.5) ist es offentsichtlich gelungen, für alle bisher unbekannten Funktionale eine entsprechende Funktionalgleichung aufzustellen.
Wir fassen diese Gleichungen als Bestimmungsgleichungen für die einzelnen Funktionale auf, und haben gezeigt, wie sich mittels bestimmter Ansätze Lösungen finden lassen.
Beginnend mit der Austauschenergie $E_x[n]$ haben wir die entsprechende Funktionagleichung in ihrer partiell integrierten Form, die nur bei endlichen Systemen Gültigkeit hat, für drei qualitativ verschiedene Ansätze gelöst.

I. lokale Ansätze

Im Rahmen eines lokalen Ansatzes und bei endlichen Systemen ergibt sich nur eine einzige Lösung. Diese Lösung reduziert sich im Spezialfall der Coulombwechselwirkung auf das bekannte Gesetz:

$$E_x[n] = konst. \int n^{\frac{4}{3}}(\vec{r})\,d^3r$$

Bei unendlich ausgedehnten Systemen treten Oberflächenterme auf, die mit einer rein lokalen Lösung nicht verträglich sind.

II. nicht-lokale Ansätze
Hier ergibt sich eine Vielzahl von Lösungen, welche sich darin ausdrückt, daß die Korrelationsfaktoren zunächst beliebige Funktionen der von uns eingeführten natürlichen Argumente sind. Da die Korrelationsfaktoren bestimmten Nebenbedingungen zu genügen haben, wird die Lösungsvielfalt entscheidend eingeschränkt. Im Spezialfall der Coulombwechselwirkung geben wir als Beispiel ein neues nichtlokales Austauschenergiefunktional an.

III. Gradienten-Ansätze
Die Lösung der Funktionalgleichung mit einem Gradientenansatz ist wiederum eine beliebige Funktion bestimmter natürlicher Argumente. Für die Coulombwechselwirkung führt eine Taylorentwicklung dieser Lösung auf eine Reihe, welche die übliche Gradientenentwicklung umfaßt, darüber hinaus allerdings Zusatzterme enthält.

Die Funktionalgleichung der kinetischen Energie T[n] wurde ebenfalls in der partiell integrierten Form mit dem Gradientenansatz gelöst. Wie die detaillierte Rechnung zeigt, gelangt man zwanglos zu der bekannten Darstellung des Funktionals der kinetischen Energie (Weizsäcker-, Hodges-Korrektur etc.). Allerdings weist unsere Lösung auf die Möglichkeit zusätzlicher, bisher nicht berücksichtigter, Summanden hin. Aussagen über die Güte dieser Form der Gradientenentwicklung des Funktionals der kinetischen Energie ist numerischen Rechnungen vorbehalten.

Weil $E_c[n]$ und $T[n]$ formal derselben Funktionalgleichung genügen, kann die Gradientenentwicklung für $T[n]$ ganz entsprechend auf die Korrelationsenergie $E_c[n]$ übertragen werden.
Setzt man die Gültigkeit der Funktionalgleichungen für $E_x[n]$ und $T[n]$ voraus, so kann im Umkehrschluß nachgewiesen werden, daß das Virial-Theorem erfüllt ist. Damit ist die Äquivalenz zwischen der Schrödinger-Gleichung und den Vertauschungsrelationen des Virial-Operators einerseits und dem Variationsprinzip und den Funktionalgleichungen andererseits gezeigt.
Darüber hinaus diskutieren wir auch den Fall beliebiger Zweiteilchenwechselwirkungen. Diese Verallgemeinerung geht zu Lasten

der Einfachheit der Funktionalgleichung für $E_x[n]$, die Funktionalgleichungen für $T[n]$ und $E_c[n]$ bleiben aber in ihrer ursprünglichen Form erhalten.

Insbesonder bei unendlich ausgedehnten Systemen ist es zur Vermeidung von Oberflächentermen unumgänglich, die ursprüngliche (Gl. (17.3)) und nicht die partiell-integrierte Form der Funktionalgleichung für $E_x[n]$ zu untersuchen. Wir zeigen auf, daß diese allgemeine Beziehung auf größere Lösungsschwierigkeiten führt. Beispielsweise ist im Falle der Coulombwechselwirkung das $n^{4/3}$ -Gesetz nicht mehr Lösung dieser Gleichung. Im Spezialfall des homogenen Elektronengases ist es trotzdem möglich, aus der allgemeinen Form der Funktionalgleichung weiter Aussagen über die Korrelationsfaktoren abzuleiten.

Die vielfach geäußerte Vermutung, daß die Funktionale eine einfachere Gestalt annehmen, wenn man die Dichtematrix 1. Ordnung $\gamma(\vec{r},\vec{r}')$ anstelle der Dichte $n(\vec{r})$ als Variable benutzt, wird durch unsere Analyse bestätigt. Die Austauschenergie $E_x[\vec{\gamma},\vec{\gamma}^*]$ ist jetzt der einzige unbekannte Anteil des Energiefunktionals $E[\gamma]$

Unter Verwendung des Virial-Theorems ist es bei beliebiger Zweiteilchenwechselwirkung möglich eine Funktionalgleichung für $E_x[\gamma,\gamma^*]$ abzuleiten. Im Spezialfall homogener Wechselwirkungen ist die grundlegende Funktionalgleichung für $E_x[\gamma,\gamma^*]$ von der Form:

$$-h_u E_x[\gamma,\gamma^*] + 2\int\left[\gamma(\vec{r}_1\vec{r}')(\vec{r}\cdot\nabla)\frac{\delta E_x[\gamma,\gamma^*]}{\delta\gamma(\vec{r}_1\vec{r}')} - \frac{\delta E_x[\gamma,\gamma^*]}{\delta\gamma^*(\vec{r}_1\vec{r}')}(\vec{r}\cdot\nabla)\gamma^*(\vec{r}_1\vec{r}')\right]d^3r\,d^3r' = 0 \qquad (17.6)$$

Wir lösen diese Funktionalgleichung in der für endliche Systeme geltenden partiell integrierten Form mit einem einfachen Ansatz. Eine Taylorentwicklung dieser Lösung nach ihren natürlichen Argumenten führt auf eine Reihe, deren erster und wichtigster Summand identisch ist mit dem Hartree-Fock-Ausdruck für die Austauschenergie:

$$E_x^{HF}[\gamma,\gamma^*] = -\frac{1}{2}\int\gamma(\vec{r}_1\vec{r}')\gamma^*(\vec{r}_1\vec{r}')u(\vec{r}_1\vec{r}')\,d^3r\,d^3r'$$

also:

$$E_x[\gamma,\gamma^*] = E_x^{HF}[\gamma,\gamma^*] + E_{xx}[\gamma,\gamma^*] \tag{17.7}$$

Dieses Resultat ist bemerkenswert, weil wir hier mit der exakten Dichtematrix $\gamma(\vec{r},\vec{r}')$ und nicht mit einer genäherten (idempotenten) Dichtematrix oder gar einer Slater-Determinanten als Näherung für die N-Teilchenwellenfunktion gearbeitet haben. Wie sich darüber hinaus herausgestellt hat, kann die Hartree-Fock-Näherung als eine Dichtematrixtheorie aufgefaßt werden.

Abschließend bemerken wir, daß in dieser Arbeit Lösungen der Funktionalgleichungen berechnet wurden, die sich lediglich auf "einfache" Integraldarstellungen stützen. Es muß zukünftigen Untersuchungen überlassen bleiben, andere physikalisch sinnvolle, aber nicht als "einfache" Integrale darstellbare Lösungen aufzufinden.

Der letzte Teil dieser Arbeit ist dem Darstellungsproblem der Dichtematrizen gewidmet. Wir haben dargelegt, daß die Dichtematrizen $\gamma(\vec{r},\vec{r}')$ auf eindeutige Weise dargestellt werden können durch die Besetzungszahlen n_K und die zugehörigen d_K-dimensionalen Projektoren $P_K(\vec{r},\vec{r}')$:

$$\gamma(\vec{r},\vec{r}') = \sum_K n_K P_K(\vec{r},\vec{r}') \tag{17.8}$$

Aufgrund dieser Darstellung kann das Energiefunktional $E[\gamma]$ nun bezüglich der neuen Variablen $(n_K, d_K, P_K(\vec{r},\vec{r}'))$ variiert werden. Die Eindeutigkeit der Darstellung Gl. (17.8) garantiert die Unabhängigkeit der Variablen $(n_K, d_K, P_K(\vec{r},\vec{r}'))$ in diesem Variationsverfahren. Als wesentliches Resultat ergab sich dabei:

I. Tritt nur die Besetzungszahl $n_1 = 1$ (und trivialerweise $n_K = 0$ für $K \geq 2$) auf, so lassen sich die Variationsgleichungen mit dem üblichen selbstkonsistenten Verfahren zur Bestimmung von Orbitalen behandeln.

II. Treten allerdings gebrochene Besetzungszahlen $0 < n_K < 1$ auf, so sind mehr Variationsgleichungen zu lösen, die

zusätzlich durch die Lagrangeparameter $\lambda_{K,l}(\vec{r},\vec{r}')$ untereinander verkoppelt sind. Ein einfaches selbstkonsistentes Lösungsverfahren läßt sich hier nicht ohne weiteres angeben.

Anhang A

Zur Ableitung der Beziehung Gl. (2.33) wendet man, wie schon in §2 erläutert, den Operator

$$\int_{\Omega} dr^{3N}\, \psi^*(\vec{r}_1 \cdots \vec{r}_N) \sum_{j=1}^{N} (\vec{r}_j \cdot \nabla_j) \tag{A.1}$$

auf die Schrödingergleichung Gl. (2.31) an. Es ergibt sich:

$$\sum_{j,K=1}^{N} \int_{\Omega} \psi^*(\cdots)(\vec{r}_j \cdot \nabla_j)\left[\frac{\hbar^2}{2m}\Delta_K \psi(\cdots)\right] dr^{3N} \tag{A.2}$$

$$= \sum_{j=1}^{N}\sum_{K,\ell=1}^{N}{}' \frac{1}{2}\int_{\Omega}\Big[\psi^*(\cdots)\psi(\cdots)(\vec{r}_j \cdot \nabla_j)u(\vec{r}_K,\vec{r}_\ell) + u(\vec{r}_K,\vec{r}_\ell)\psi^*(\cdots)(\vec{r}_j \cdot \nabla_j)\psi(\cdots)\Big] dr^{3N}$$

$$+ \sum_{j,K=1}^{N}\int_{\Omega}\Big[v(\vec{r}_K,\vec{r}_K')\psi^*(\cdots)(\vec{r}_j \cdot \nabla_j)\psi(\vec{r}_1 \cdots \vec{r}_K' \cdots \vec{r}_N) + \psi^*(\cdots)\psi(\vec{r}_1 \cdots \vec{r}_K' \cdots \vec{r}_N)(\vec{r}_j \cdot \nabla_j)v(\vec{r}_K,\vec{r}_K')\Big] dr_K'^{3}\, dr^{3N}$$

$$- \sum_{j=1}^{N}\int_{\Omega} E\,\psi^*(\cdots)(\vec{r}_j \cdot \nabla_j)\psi(\cdots)\, dr^{3N}$$

Wegen der zu Gl. (2.31) konjugiert-komplexen Schrödingergleichung gilt:

$$\Big[\sum_{K,\ell=1}^{N}\frac{1}{2}u(\vec{r}_K,\vec{r}_\ell) - E\Big]\psi^*(\cdots) = \sum_{K=1}^{N}\frac{\hbar^2}{2m}\Delta_K\psi^*(\cdots) - \sum_{K=1}^{N}\int_{\Omega} v(\vec{r}_K,\vec{r}_K')\psi^*(\vec{r}_1 \cdots \vec{r}_K' \cdots \vec{r}_N)\, dr_K'^{3} \tag{A.3}$$

Setzt man Gl. (A.3) in Gl. (A.2) ein, so folgt:

$$\sum_{j,K=1}^{N}\int_{\Omega}\Big\{\psi^*(\cdots)(\vec{r}_j \cdot \nabla_j)\Big[\frac{\hbar^2}{2m}\Delta_K\psi(\cdots)\Big] - \Big[\frac{\hbar^2}{2m}\Delta_K\psi^*(\cdots)\Big](\vec{r}_j \cdot \nabla_j)\psi(\cdots)\Big\}\, dr^{3N} \tag{A.4}$$

$$= \sum_{j=1}^{N}\sum_{K,\ell=1}^{N}{}'\frac{1}{2}\int_{\Omega}\psi^*(\cdots)\psi(\cdots)(\vec{r}_j \cdot \nabla_j)u(\vec{r}_K,\vec{r}_\ell)\, dr^{3N} + \sum_{j,K=1}^{N}\int_{\Omega}\psi^*(\cdots)\psi(\vec{r}_1 \cdots \vec{r}_K' \cdots \vec{r}_N)(\vec{r}_j \cdot \nabla_j)v(\vec{r}_K,\vec{r}_K')\, dr_K'^{3}\, dr^{3N}$$

$$+ \sum_{j,K=1}^{N}\int_{\Omega}\Big[v(\vec{r}_K,\vec{r}_K')\psi^*(\cdots)(\vec{r}_j \cdot \nabla_j)\psi(\vec{r}_1 \cdots \vec{r}_K' \cdots \vec{r}_N) - v(\vec{r}_K,\vec{r}_K')\psi^*(\vec{r}_1 \cdots \vec{r}_K' \cdots \vec{r}_N)(\vec{r}_j \cdot \nabla_j)\psi(\cdots)\Big] dr_K'^{3}\, dr^{3N}$$

Wegen

$$(\vec{r}_j\cdot\nabla_j)\,\Delta_K=\Delta_K(\vec{r}_j\cdot\nabla_j)-\delta_{jK}\,2\,\Delta_K \tag{A.5}$$

und mittels der 2. Greenschen Formel gilt:

$$\sum_{j,K=1}^{N}\int_\Omega\left\{\psi^*(\cdots)(\vec{r}_j\cdot\nabla_j)\left[\frac{\hbar^2}{2m}\Delta_K\psi(\cdots)\right]-\left[\frac{\hbar^2}{2m}\Delta_K\psi^*(\cdots)\right](\vec{r}_j\cdot\nabla_j)\psi(\cdots)\right\}d\tau^{3N} \tag{A.6}$$

$$=2\,\langle\psi|T\psi\rangle+\sum_{j,K=1}^{N}\frac{\hbar^2}{2m}\int_\Omega\left\{\psi^*(\cdots)\Delta_K(\vec{r}_j\cdot\nabla_j)\psi(\cdots)-[\Delta_K\psi^*(\cdots)](\vec{r}_j\cdot\nabla_j)\psi(\cdots)\right\}d\tau^{3N}$$

$$=2\,\langle\psi|T\psi\rangle+\sum_{j,K=1}^{N}\frac{\hbar^2}{2m}\oint_{S(\Omega)}\left\{\psi^*(\cdots)\nabla_K(\vec{r}_j\cdot\nabla_j)\psi(\cdots)-[\nabla_K\psi^*(\cdots)](\vec{r}_j\cdot\nabla_j)\psi(\cdots)\right\}d\vec{S}_K\,d\tau^{3(N-1)}$$

Es gelten die Relationen:

$$\sum_{j=1}^{N}\sum_{K,\ell=1}^{N'}\frac{1}{2}\int_\Omega\psi^*(\cdots)\psi(\cdots)(\vec{r}_j\cdot\nabla_j)u(\vec{r}_K,\vec{r}_\ell)\,d\tau^{3N}=\sum_{K,\ell=1}^{N'}\frac{1}{2}\int_\Omega\psi^*(\cdots)\psi(\cdots)\left[(\vec{r}_K\cdot\nabla_K)+(\vec{r}_\ell\cdot\nabla_\ell)\right]u(\vec{r}_K,\vec{r}_\ell)\,d\tau^{3N}$$

$$=\langle\psi|\left(\frac{1}{2}\sum_{K,\ell=1}^{N'}\left[(\vec{r}_K\cdot\nabla_K)+(\vec{r}_\ell\cdot\nabla_\ell)\right]u(\vec{r}_K,\vec{r}_\ell)\right)\psi\rangle \tag{A.7}$$

$$\sum_{j,K=1}^{N}\int_\Omega\psi^*(\cdots)\psi(\vec{r}_1,\cdots,\vec{r}\,'_K,\cdots,\vec{r}_N)(\vec{r}_j\cdot\nabla_j)v(\vec{r}_K,\vec{r}\,'_K)\,d^3_{r_K}\,d\tau^{3N}$$

$$=\sum_{K=1}^{N}\int_\Omega\psi^*(\cdots)\psi(\vec{r}_1,\cdots,\vec{r}\,'_K,\cdots,\vec{r}_N)(\vec{r}_K\cdot\nabla_K)v(\vec{r}_K,\vec{r}\,'_K)\,d^3_{r_K}\,d\tau^{3N} \tag{A.8}$$

und

$$\sum_{j,K=1}^{N}\int_\Omega\left[v(\vec{r}_K,\vec{r}\,'_K)\psi^*(\cdots)(\vec{r}_j\cdot\nabla_j)\psi(\vec{r}_1\cdots\vec{r}\,'_K\cdots\vec{r}_N)-v(\vec{r}_K,\vec{r}\,'_K)\psi^*(\vec{r}_1\cdots\vec{r}\,'_K\cdots\vec{r}_N)(\vec{r}_j\cdot\nabla_j)\psi(\cdots)\right]d^3_{r_K}\,d\tau^{3N} \tag{A.9}$$

$$=\sum_{\substack{j,K=1\\ j\neq K}}^{N}\int_\Omega\left[v(\vec{r}_K,\vec{r}\,'_K)\psi^*(\cdots)(\vec{r}_j\cdot\nabla_j)\psi(\vec{r}_1\cdots\vec{r}_K\cdots\vec{r}_N)-v(\vec{r}_K,\vec{r}\,'_K)\psi^*(\vec{r}_1\cdots\vec{r}_K\cdots\vec{r}_N)(\vec{r}_j\cdot\nabla_j)\psi(\cdots)\right]d^3_{r_K}\,d\tau^{3N}$$

$$-\sum_{K=1}^{N}\int_\Omega v(\vec{r}_K,\vec{r}\,'_K)\psi^*(\vec{r}_1\cdots\vec{r}_K\cdots\vec{r}_N)(\vec{r}_K\cdot\nabla_K)\psi(\cdots)\,d^3_{r_K}\,d\tau^{3N}$$

$$= \sum_{\substack{j,k=1 \\ j\neq k}}^{N} \int_{\Omega} \Big[v(\vec{r}_{k_1}\vec{r}_k)\,\psi^*(\cdots)(\vec{r}_j\cdot\nabla_j)\,\psi(\vec{r}_1\cdots\vec{r}'_{k_1}\cdots\vec{r}_N) - v(\vec{r}'_{k_1}\vec{r}_k)\,\psi^*(\cdots)(\vec{r}_j\cdot\nabla_j)\,\psi(\vec{r}_1\cdots\vec{r}'_{k_1}\cdots\vec{r}_N) \Big] d^3r_k\, d^{3N}r$$

$$- \sum_{k=1}^{N} \int_{\Omega} v(\vec{r}_{k_1}\vec{r}'_k)\,\psi^*(\vec{r}_1\cdots\vec{r}'_{k_1}\cdots\vec{r}_N)(\vec{r}_k\cdot\nabla_k)\,\psi(\cdots)\, d^3r'_k\, d^{3N}r$$

$$= -\sum_{k=1}^{N} \int_{\Omega} v(\vec{r}'_{k_1}\vec{r}_k)\,\psi^*(\vec{r}_1\cdots\vec{r}'_{k_1}\cdots\vec{r}_N)(\vec{r}_k\cdot\nabla_k)\,\psi(\cdots)\, d^3r_k\, d^{3N}r \qquad \text{(A.9)}$$

mittels Gl. (2.32).

Wegen Gl. (A.6) bis (A.9) lautet unser Resultat schließlich:

$$2\langle\psi|T\psi\rangle - \langle\psi\Big|\Big(\frac{1}{2}\sum_{k,\ell=1}^{N}{}'\big[(\vec{r}_k\cdot\nabla_k)+(\vec{r}_\ell\cdot\nabla_\ell)\big]\,u(\vec{r}_k,\vec{r}_\ell)\Big)\psi\rangle \qquad \text{(A.10)}$$

$$- \sum_{K=1}^{N} \int_{\Omega} \psi^*(\cdots)\,\psi(\vec{r}_1\cdots\vec{r}'_{k_1}\cdots\vec{r}_N)(\vec{r}_k\cdot\nabla_k)\,v(\vec{r}_{k_1}\vec{r}'_k)\, d^3r_k\, d^{3N}r$$

$$+ \sum_{K=1}^{N} \int_{\Omega} v(\vec{r}'_{k_1}\vec{r}_k)\,\psi^*(\vec{r}_1\cdots\vec{r}'_{k_1}\cdots\vec{r}_N)(\vec{r}_k\cdot\nabla_k)\,\psi(\cdots)\, d^3r'_k\, d^{3N}r$$

$$= \sum_{k,j=1}^{N} \frac{\hbar^2}{2m} \oint_{\Omega\ S(\Omega)} \Big\{ \big[\nabla_k\psi^*(\cdots)\big](\vec{r}_j\cdot\nabla_j)\,\psi(\cdots) - \psi^*(\cdots)\nabla_k(\vec{r}_j\cdot\nabla_j)\,\psi(\cdots) \Big\}\, d\vec{S}_k\, d^{3(N-1)}r$$

Anhang B

Wie HK in ihrer grundlegenden Arbeit [4] nachweisen konnten, muß das Funktional der Austauschenergie von universeller funktionaler Struktur sein. Für den Ansatz von E_x Gl. (5.12)

$$E_x[n] = -\frac{1}{2}\int n(\vec{r})\, n(\vec{r}')\, f\left(n(\vec{r}), n(\vec{r}'), u(\vec{r},\vec{r}')\right) d^3r\, d^3r' \qquad (B.1)$$

bedeutet dies die Invarianz des Integranden bei Vertauschung der Aufpunkte $\vec{r}$ und $\vec{r}'$. D.h. die Funktion des Ansatzes Gl. (B.1) muß die Symmetriebedingung erfüllen:

$$f(n(\vec{r}), n(\vec{r}'), u(\vec{r},\vec{r}')) = f(n(\vec{r}'), n(\vec{r}), u(\vec{r},\vec{r}')) \qquad (B.2)$$

oder wegen Gl. (2.2):

$$f(n(\vec{r}), n(\vec{r}'), u(\vec{r},\vec{r}')) = f(n(\vec{r}'), n(\vec{r}), u(\vec{r},\vec{r}')) \qquad (B.3)$$

Als Funktionalableitung des Ansatzes Gl. (B.1) ergibt sich:

$$\frac{\delta E_x[n]}{\delta n(\vec{r})} = -\frac{1}{2}\int \Big[n(\vec{r}')\, f(n(\vec{r}), n(\vec{r}'), u(\vec{r},\vec{r}')) + n(\vec{r}')\, f(n(\vec{r}'), n(\vec{r}), u(\vec{r},\vec{r}')) \qquad (B.4)$$

$$+ n(\vec{r})\, n(\vec{r}')\, \frac{\partial f(n(\vec{r}), n(\vec{r}'), u(\vec{r},\vec{r}'))}{\partial n(\vec{r})} + n(\vec{r})\, n(\vec{r}')\, \frac{\partial f(n(\vec{r}'), n(\vec{r}), u(\vec{r},\vec{r}'))}{\partial n(\vec{r})} \Big] d^3r'$$

Man geht mit $\frac{\delta E_x[n]}{\delta n(\vec{r})}$ nach Gl. (B.4) und dem Ansatz Gl. (B.1) in die Funktionalgleichung Gl. (4.27) ein:

$$h_u E_x[n] - \int n(\vec{r})\,(\vec{r}\cdot\nabla)\frac{\delta E_x[n]}{\delta n(\vec{r})}\, d^3r = 0 \qquad (B.5)$$

wodurch man erhält:

$$\int n(\vec{r})\, n(\vec{r}') \Big[h_u f(n(\vec{r}), n(\vec{r}'), u(\vec{r},\vec{r}')) - (\vec{r}\cdot\nabla) f(n(\vec{r}), n(\vec{r}'), u(\vec{r},\vec{r}')) \qquad (B.6)$$

$$- (\vec{r}'\cdot\nabla') f(n(\vec{r}), n(\vec{r}'), u(\vec{r},\vec{r}')) - (\vec{r}\cdot\nabla)\left\{ n(\vec{r})\, \frac{\partial f(n(\vec{r}), n(\vec{r}'), u(\vec{r},\vec{r}'))}{\partial n(\vec{r})} \right\}$$

$$- (\vec{r}'\cdot\nabla')\left\{ n(\vec{r}')\, \frac{\partial f(n(\vec{r}), n(\vec{r}'), u(\vec{r},\vec{r}'))}{\partial n(\vec{r}')} \right\} \Big] d^3r\, d^3r' = 0$$

Die beiden letzten Summanden in Gl. (B.6) werden partiell integriert. Wenn die Dichte $n(\vec{r})$ im Unendlichen hinreichend schnell verschwindet, dann fällt jeweils ein Oberflächenintegral weg und es ergibt sich:

$$\int n(\vec{r})\,n(\vec{r}')\left[h_u f(n(\vec{r}),n(\vec{r}'),u(\vec{r},\vec{r}')) - \left\{\frac{\partial f(n(\vec{r}),n(\vec{r}'),u(\vec{r},\vec{r}'))}{\partial n(\vec{r})}(\vec{r}\cdot\nabla)n(\vec{r})\right.\right. \tag{B.7}$$

$$\left. + \frac{\partial f(n(\vec{r}),n(\vec{r}'),u(\vec{r},\vec{r}'))}{\partial n(\vec{r}')}(\vec{r}'\cdot\nabla')n(\vec{r}')\right\} - \frac{\partial f(n(\vec{r}),n(\vec{r}'),u(\vec{r},\vec{r}'))}{\partial u(\vec{r},\vec{r}')}\left[(\vec{r}\cdot\nabla)+(\vec{r}'\cdot\nabla')\right]u(\vec{r},\vec{r}')$$

$$+\left\{\frac{\partial f(n(\vec{r}),n(\vec{r}'),u(\vec{r},\vec{r}'))}{\partial n(\vec{r})}(\vec{r}\cdot\nabla)n(\vec{r}) + \frac{\partial f(n(\vec{r}),n(\vec{r}'),u(\vec{r},\vec{r}'))}{\partial n(\vec{r}')}(\vec{r}'\cdot\nabla')n(\vec{r}')\right\}$$

$$\left. + 3\left\{n(\vec{r})\,\frac{\partial f(n(\vec{r}),n(\vec{r}'),u(\vec{r},\vec{r}'))}{\partial n(\vec{r})} + n(\vec{r}')\,\frac{\partial f(n(\vec{r}),n(\vec{r}'),u(\vec{r},\vec{r}'))}{\partial n(\vec{r}')}\right\}\right] d^3r\,d^3r'$$

$$= 0$$

Schließlich folgt weiter, wenn man die Homogenitätsrelation Gl. (2.4) beachtet:

$$\int n(\vec{r})n(\vec{r}')\left[h_u f(n(\vec{r}),n(\vec{r}'),u(\vec{r},\vec{r}')) + 3n(\vec{r})\,\frac{\partial f(n(\vec{r}),n(\vec{r}'),u(\vec{r},\vec{r}'))}{\partial n(\vec{r})}\right.$$

$$\left. + 3n(\vec{r}')\,\frac{\partial f(n(\vec{r}),n(\vec{r}'),u(\vec{r},\vec{r}'))}{\partial n(\vec{r}')} - h_u\,u(\vec{r},\vec{r}')\,\frac{\partial f(n(\vec{r}),n(\vec{r}'),u(\vec{r},\vec{r}'))}{\partial u(\vec{r},\vec{r}')}\right] d^3r\,d^3r' = 0 \tag{B.8}$$

Man geht von der integralen Beziehung Gl. (B.8) zur lokalen Relation über

$$n(\vec{r})n(\vec{r}')\left[h_u f(n(\vec{r}),n(\vec{r}'),u(\vec{r},\vec{r}')) + 3n(\vec{r})\,\frac{\partial f(n(\vec{r}),n(\vec{r}'),u(\vec{r},\vec{r}'))}{\partial n(\vec{r})}\right.$$

$$\left. + 3n(\vec{r}')\,\frac{\partial f(n(\vec{r}),n(\vec{r}'),u(\vec{r},\vec{r}'))}{\partial n(\vec{r}')} - h_u\,u(\vec{r},\vec{r}')\,\frac{\partial f(n(\vec{r}),n(\vec{r}'),u(\vec{r},\vec{r}'))}{\partial u(\vec{r},\vec{r}')}\right]$$

$$+ \nabla\cdot\vec{q}\,(n(\vec{r}),n(\vec{r}'),u(\vec{r},\vec{r}')) = 0 \tag{B.9}$$

durch die willkürliche Funktion $\vec{g}$. Wegen unseres Ansatzes Gl. (B.1) darf die Funktion $\vec{g}$ nur von den in Gl. (B.9) angegebenen Argumenten abhängen.

Man kann nun folgende Umformung ausführen:

(B.10)

$$\nabla\cdot\vec{g}\left(n(\vec{r}),n(\vec{r}'),u(\vec{r},\vec{r}')\right)=\frac{\partial\vec{g}\left(n(\vec{r}),n(\vec{r}'),u(\vec{r},\vec{r}')\right)}{\partial n(\vec{r})}\cdot\nabla n(\vec{r})+\frac{\partial\vec{g}\left(n(\vec{r}),n(\vec{r}'),u(\vec{r},\vec{r}')\right)}{\partial u(\vec{r},\vec{r}')}\cdot\nabla u(\vec{r},\vec{r}')$$

Entsprechend unseres Ansatzes Gl. (B.1) darf die Funktion f nicht von $\nabla n(\vec{r})$ oder $\nabla u(\vec{r},\vec{r}')$ abhängen. Dies erzwingt:

$$\nabla\cdot\vec{g}\left(n(\vec{r}),n(\vec{r}'),u(\vec{r},\vec{r}')\right)=0 \qquad \text{(B.11)}$$

Um Gl. (B.11) zu zeigen, nimmt man an, daß Gl. (B.11) nicht erfüllt ist, d.h. $\nabla\cdot\vec{g}(n(\vec{r}),\ n(\vec{r}'),\ u(\vec{r},\vec{r}'))\neq 0$. Da die Funktion f Lösung der partiellen Differentialgleichung (B.9) ist, muß f wegen der Relation (B.10) auch Argumente der Form $\nabla n(\vec{r})$ bzw. $\nabla u(\vec{r},\vec{r}')$ aufweisen. Eine derartige Lösung widerspricht aber dem Ansatz Gl. (B.1). Folglich muß Gl. (B.11) gewährleistet sein.

Mittels Gl. (B.9) und (B.11) findet man schließlich die partielle Differentialgleichung 1. Ordnung für die Funktion f:

$$3\,n(\vec{r})\frac{\partial f\left(n(\vec{r}),n(\vec{r}'),u(\vec{r},\vec{r}')\right)}{\partial n(\vec{r})}+3\,n(\vec{r}')\frac{\partial f\left(n(\vec{r}),n(\vec{r}'),u(\vec{r},\vec{r}')\right)}{\partial n(\vec{r}')}$$

$$-h_u\,u(\vec{r},\vec{r}')\frac{\partial f\left(n(\vec{r}),n(\vec{r}'),u(\vec{r},\vec{r}')\right)}{\partial u(\vec{r},\vec{r}')}=-h_u f\left(n(\vec{r}),n(\vec{r}'),u(\vec{r},\vec{r}')\right) \qquad \text{(B.12)}$$

Geht man von der Funktion f über zu einer Funktion $\hat{f}$:

$$\hat{f}\left(n^{\frac{1}{3}}(\vec{r}),\,n^{\frac{1}{3}}(\vec{r}'),\,u^{-\frac{1}{h_u}}(\vec{r},\vec{r}')\right):=f\left(n(\vec{r}),n(\vec{r}'),u(\vec{r},\vec{r}')\right) \qquad \text{(B.13)}$$

dann lautet die partielle Differentialgleichung (B.12):

$$n^{\frac{1}{3}}(\vec{r})\,\frac{\partial \hat{f}\left(n^{\frac{1}{3}}(\vec{r}),n^{\frac{1}{3}}(\vec{r}'),u^{-\frac{1}{h_u}}(\vec{r},\vec{r}')\right)}{\partial n^{\frac{1}{3}}(\vec{r})}+n^{\frac{1}{3}}(\vec{r}')\,\frac{\partial \hat{f}\left(n^{\frac{1}{3}}(\vec{r}),n^{\frac{1}{3}}(\vec{r}'),u^{-\frac{1}{h_u}}(\vec{r},\vec{r}')\right)}{\partial n^{\frac{1}{3}}(\vec{r}')} \tag{B.14}$$

$$+\,u^{-\frac{1}{h_u}}(\vec{r},\vec{r}')\,\frac{\partial \hat{f}\left(n^{\frac{1}{3}}(\vec{r}),n^{\frac{1}{3}}(\vec{r}'),u^{-\frac{1}{h_u}}(\vec{r},\vec{r}')\right)}{\partial u^{-\frac{1}{h_u}}(\vec{r},\vec{r}')}=-h_u\,\hat{f}\left(n^{\frac{1}{3}}(\vec{r}),n^{\frac{1}{3}}(\vec{r}'),u^{-\frac{1}{h_u}}(\vec{r},\vec{r}')\right)$$

Sei $\vec{x}=(x_1,\ldots,x_n)$ und $z(\vec{x})$ eine Funktion. Dann ist die partielle Differentialgleichung (B.14) eine Gleichung des folgenden Typs:

$$\sum_{k=1}^{n} x_k\,\frac{\partial z(\vec{x})}{\partial x_k}=h\,z(\vec{x})\quad,\quad h=\text{konst.} \tag{B.15}$$

Die Lösungen der Gl. (B.15) sind alle Funktionen $z(\vec{x})$, welche homogen vom Grad h sind (siehe [30]). Eine homogene Funktion $z(\vec{x})$ vom Grad h ist definiert durch:

$$z(\lambda x_1,\ldots,\lambda x_n)=\lambda^h\,z(x_1,\ldots,x_n)\quad,\quad \lambda=\text{beliebig} \tag{B.16}$$

Wegen Gl. (B.15) und (B.16) sind die Lösungen der partiellen Differentialgleichung Gl. (B.14) alle Funktionen $\hat{f}$, welche homogen vom Grad $(-h_u)$ sind. D.h.

$$\hat{f}\left(n^{\frac{1}{3}}(\vec{r}),n^{\frac{1}{3}}(\vec{r}'),u^{-\frac{1}{h_u}}(\vec{r},\vec{r}')\right)=u(\vec{r},\vec{r}')\,\hat{f}\left(n^{\frac{1}{3}}(\vec{r})\,u^{\frac{1}{h_u}}(\vec{r},\vec{r}'),n^{\frac{1}{3}}(\vec{r}')\,u^{\frac{1}{h_u}}(\vec{r},\vec{r}'),1\right) \tag{B.17}$$

$$=:u(\vec{r},\vec{r}')\,g\left(n^{\frac{1}{3}}(\vec{r})\,u^{\frac{1}{h_u}}(\vec{r},\vec{r}'),n^{\frac{1}{3}}(\vec{r}')\,u^{\frac{1}{h_u}}(\vec{r},\vec{r}')\right)$$

wobei g eine beliebige Funktion sein darf. Die einzige Einschränkung für die Funktion g folgt aus der Symmetriebedingung Gl. (B.3). Danach muß g symmetrisch bei Vertauschung von $\vec{r}$ und $\vec{r}'$ sein:

$$g\left(n^{\frac{1}{3}}(\vec{r})\,u^{\frac{1}{h_u}}(\vec{r},\vec{r}'),n^{\frac{1}{3}}(\vec{r}')\,u^{\frac{1}{h_u}}(\vec{r},\vec{r}')\right)=g\left(n^{\frac{1}{3}}(\vec{r}')\,u^{\frac{1}{h_u}}(\vec{r},\vec{r}'),n^{\frac{1}{3}}(\vec{r})\,u^{\frac{1}{h_u}}(\vec{r},\vec{r}')\right) \tag{B.18}$$

Die Lösung der Funktionalgleichung Gl. (B.5) für einen Lösungsansatz entsprechend Gl. (B.1) lautet demnach:

$$E_x[n] = -\frac{1}{2}\int n(\vec{r})\, n(\vec{r}')\, u(\vec{r}_1,\vec{r}')\, g\left(\overset{\frac{1}{3}}{n}(\vec{r})\, \overset{\frac{1}{h_u}}{u}(\vec{r}_1,\vec{r}'),\ \overset{\frac{1}{3}}{n}(\vec{r}')\, \overset{\frac{1}{h_u}}{u}(\vec{r}_1,\vec{r}')\right) d^3r\, d^3r' \qquad \text{(B.19)}$$

Anhang C

In diesem Abschnitt geben wir eine Lösung an für die Funktionalgleichung der Korrelationsenergie Gl. (7.22) bzw. der kinetischen Energie Gl. (8.5):

$$2A[n] + \int n(\vec{r})\,(\vec{r}\cdot\nabla)\,\frac{\delta A[n]}{\delta n(\vec{r})}\,d^3r = 0 \qquad (C.1)$$

Wieder unter der Annahme, daß die Dichte $n(\vec{r})$ im Unendlichen hinreichend schnell verschwindet, läßt sich die Funktionalgleichung Gl. (C.1) durch partielle Integration auf die Form bringen:

$$2A[n] - \int \frac{\delta A[n]}{\delta n(\vec{r})}\,(\vec{r}\cdot\nabla)n(\vec{r})\,d^3r - 3\int n(\vec{r})\,\frac{\delta A[n]}{\delta n(\vec{r})}\,d^3r = 0 \qquad (C.2)$$

Als Funktionalableitung des Ansatzes Gl. (8.6)

$$A[n] = \int f\left(n(\vec{r}),\nabla n(\vec{r})\cdot\nabla n(\vec{r}),\Delta n(\vec{r})\right)d^3r \qquad (C.3)$$

erhält man nach einfacher Rechnung:

$$\frac{\delta A[n]}{\delta n(\vec{r})} = \frac{\partial f\left(n(\vec{r}),\nabla n(\vec{r})\cdot\nabla n(\vec{r}),\Delta n(\vec{r})\right)}{\partial n(\vec{r})} - 2\nabla\cdot\left(\nabla n(\vec{r})\,\frac{\partial f\left(n(\vec{r}),\nabla n(\vec{r})\cdot\nabla n(\vec{r}),\Delta n(\vec{r})\right)}{\partial\left(\nabla n(\vec{r})\cdot\nabla n(\vec{r})\right)}\right)$$

$$+\Delta\left(\frac{\partial f\left(n(\vec{r}),\nabla n(\vec{r})\cdot\nabla n(\vec{r}),\Delta n(\vec{r})\right)}{\partial\left(\Delta n(\vec{r})\right)}\right) \qquad (C.4)$$

Mit dem Resultat Gl. (C.4) und dem Ansatz Gl. (C.3) geht man in die Funktionalgleichung Gl. (C.2) ein. Kürzt man die Funktion $f(n(\vec{r}),\nabla n(\vec{r})\cdot\nabla n(\vec{r}),\Delta n(\vec{r}))$ durch $f(\ldots)$ ab, so ergibt sich:

$$\int\Bigg[f(\ldots) - 3n(\vec{r})\,\frac{\partial f(\ldots)}{\partial n(\vec{r})} + 6n(\vec{r})\,\nabla\cdot\left[\left(\nabla n(\vec{r})\right)\frac{\partial f(\ldots)}{\partial\left(\nabla n(\vec{r})\cdot\nabla n(\vec{r})\right)}\right] \qquad (C.5)$$

$$-3n(\vec{r})\,\Delta\left[\frac{\partial f(\ldots)}{\partial\left(\Delta n(\vec{r})\right)}\right] - \frac{\partial f(\ldots)}{\partial n(\vec{r})}\,(\vec{r}\cdot\nabla)n(\vec{r}) + 2\left(\nabla\cdot\left[\left(\nabla n(\vec{r})\right)\frac{\partial f(\ldots)}{\partial\left(\nabla n(\vec{r})\cdot\nabla n(\vec{r})\right)}\right]\right)(\vec{r}\cdot\nabla)n(\vec{r})$$

$$-\left(\Delta\left[\frac{\partial f(\ldots)}{\partial\left(\Delta n(\vec{r})\right)}\right]\right)(\vec{r}\cdot\nabla)n(\vec{r})\Bigg]\,d^3r = 0$$

Durch partielle Integration des 3., 4., 6. und 7. Summanden folgt:

$$\int\Bigg[2f(\cdots)-3n(\vec{r})\frac{\partial f(\cdots)}{\partial n(\vec{r})}-6\left(\nabla n(\vec{r})\cdot\nabla n(\vec{r})\right)\frac{\partial f(\cdots)}{\partial\left(\nabla n(\vec{r})\cdot\nabla n(\vec{r})\right)}-3\left(\Delta n(\vec{r})\right)\frac{\partial f(\cdots)}{\partial\left(\Delta n(\vec{r})\right)}$$

$$-\frac{\partial f(\cdots)}{\partial n(\vec{r})}(\vec{r}\cdot\nabla)n(\vec{r})-2\frac{\partial f(\cdots)}{\partial\left(\nabla n(\vec{r})\cdot\nabla n(\vec{r})\right)}\Big[\nabla n(\vec{r})\cdot\nabla\left(\vec{r}\cdot\nabla n(\vec{r})\right)\Big]$$

$$-\frac{\partial f(\cdots)}{\partial\left(\Delta n(\vec{r})\right)}\Delta(\vec{r}\cdot\nabla)n(\vec{r})\Bigg]d^3r=0 \qquad (C.6)$$

Beachtet man die Beziehungen

$$2\,\nabla n(\vec{r})\cdot\nabla\left(\vec{r}\cdot\nabla n(\vec{r})\right)=(\vec{r}\cdot\nabla)\left(\nabla n(\vec{r})\cdot\nabla n(\vec{r})\right)+2\left(\nabla n(\vec{r})\cdot\nabla n(\vec{r})\right) \qquad (C.7)$$

$$\Delta(\vec{r}\cdot\nabla)n(\vec{r})=2\,\Delta n(\vec{r})+(\vec{r}\cdot\nabla)\Delta n(\vec{r}) \qquad (C.8)$$

dann läßt sich Gl. (C.6) auf die Form bringen:

$$\int\Bigg[2f(\cdots)-3n(\vec{r})\frac{\partial f(\cdots)}{\partial n(\vec{r})}-8\left(\nabla n(\vec{r})\cdot\nabla n(\vec{r})\right)\frac{\partial f(\cdots)}{\partial\left(\nabla n(\vec{r})\cdot\nabla n(\vec{r})\right)}-5\left(\Delta n(\vec{r})\right)\frac{\partial f(\cdots)}{\partial\left(\Delta n(\vec{r})\right)}$$

$$-\frac{\partial f(\cdots)}{\partial n(\vec{r})}(\vec{r}\cdot\nabla)n(\vec{r})-\frac{\partial f(\cdots)}{\partial\left(\nabla n(\vec{r})\cdot\nabla n(\vec{r})\right)}(\vec{r}\cdot\nabla)\left(\nabla n(\vec{r})\cdot\nabla n(\vec{r})\right)-\frac{\partial f(\cdots)}{\partial\left(\Delta n(\vec{r})\right)}(\vec{r}\cdot\nabla)\left(\Delta n(\vec{r})\right)\Bigg]d^3r$$

$$=0 \qquad (C.9)$$

Die Verwendung des Zusammenhangs

$$\frac{\partial f(\cdots)}{\partial n(\vec{r})}(\vec{r}\cdot\nabla)n(\vec{r})+\frac{\partial f(\cdots)}{\partial\left(\nabla n(\vec{r})\cdot\nabla n(\vec{r})\right)}(\vec{r}\cdot\nabla)\left(\nabla n(\vec{r})\cdot\nabla n(\vec{r})\right)+\frac{\partial f(\cdots)}{\partial\left(\Delta n(\vec{r})\right)}(\vec{r}\cdot\nabla)\left(\Delta n(\vec{r})\right)$$

$$=(\vec{r}\cdot\nabla)f(\cdots) \qquad (C.10)$$

gefolgt von einer weiteren partiellen Integration resultiert in der neuen Darstellung für Gl. (C.9):

$$\int\Big[5f(n(\vec{r}),\nabla n(\vec{r})\cdot\nabla n(\vec{r}),\Delta n(\vec{r}))-3n(\vec{r})\,\frac{\partial f(n(\vec{r}),\nabla n(\vec{r})\cdot\nabla n(\vec{r}),\Delta n(\vec{r}))}{\partial n(\vec{r})} \tag{C.11}$$

$$-8\left(\nabla n(\vec{r})\cdot\nabla n(\vec{r})\right)\frac{\partial f(n(\vec{r}),\nabla n(\vec{r})\cdot\nabla n(\vec{r}),\Delta n(\vec{r}))}{\partial(\nabla n(\vec{r})\cdot\nabla n(\vec{r}))}-5(\Delta n(\vec{r}))\frac{\partial f(n(\vec{r}),\nabla n(\vec{r})\cdot\nabla n(\vec{r}),\Delta n(\vec{r}))}{\partial(\Delta n(\vec{r}))}\Big]\,d^3r$$

$$=0$$

Es ist plausibel anzunehmen, daß neben $n(\vec{r})$ auch $f(n(\vec{r}),\nabla n(\vec{r})\cdot\nabla n(\vec{r}),\Delta n(\vec{r}))$ im Unendlichen verschwindet, d.h.

$$\lim_{|\vec{r}|\to\infty} f(n(\vec{r}),\nabla n(\vec{r})\cdot\nabla n(\vec{r}),\Delta n(\vec{r}))=0 \tag{C.12}$$

Gl. (C.12) ist der Grund dafür, weshalb das Oberflächenintegral

$$\oint f(n(\vec{r}),\nabla n(\vec{r})\cdot\nabla n(\vec{r}),\Delta n(\vec{r}))\,\vec{r}\cdot d\vec{S}=0 \tag{C.13}$$

in Gl. (C.11) nicht mehr auftritt.

Die zur integralen Beziehung Gl. (C.11) korrespondierende lokale Beziehung lautet:

$$5f(n(\vec{r}),\nabla n(\vec{r})\cdot\nabla n(\vec{r}),\Delta n(\vec{r})) \tag{C.14}$$

$$=3n(\vec{r})\,\frac{\partial f(n(\vec{r}),\nabla n(\vec{r})\cdot\nabla n(\vec{r}),\Delta n(\vec{r}))}{\partial n(\vec{r})}+8\left(\nabla n(\vec{r})\cdot\nabla n(\vec{r})\right)\frac{\partial f(n(\vec{r}),\nabla n(\vec{r})\cdot\nabla n(\vec{r}),\Delta n(\vec{r}))}{\partial(\nabla n(\vec{r})\cdot\nabla n(\vec{r}))}$$

$$+5(\Delta n(\vec{r}))\,\frac{\partial f(n(\vec{r}),\nabla n(\vec{r})\cdot\nabla n(\vec{r}),\Delta n(\vec{r}))}{\partial(\Delta n(\vec{r}))}$$

Ein zwar prinzipiell möglicher Summand in Gl. (C.14)

$$\nabla\cdot\vec{g}(n(\vec{r}),\nabla n(\vec{r})\cdot\nabla n(\vec{r}),\Delta n(\vec{r})) \tag{C.15}$$

$$=\frac{\partial\vec{g}(n(\vec{r}),\nabla n(\vec{r})\cdot\nabla n(\vec{r}),\Delta n(\vec{r}))}{\partial n(\vec{r})}\cdot\nabla n(\vec{r})+\frac{\partial\vec{g}(n(\vec{r}),\nabla n(\vec{r})\cdot\nabla n(\vec{r}),\Delta n(\vec{r}))}{\partial(\nabla n(\vec{r})\cdot\nabla n(\vec{r}))}\cdot\nabla(\nabla n(\vec{r})\cdot\nabla n(\vec{r}))$$

$$+\frac{\partial\vec{g}(n(\vec{r}),\nabla n(\vec{r})\cdot\nabla n(\vec{r}),\Delta n(\vec{r}))}{\partial(\Delta n(\vec{r}))}\cdot\nabla(\Delta n(\vec{r}))$$

mit der beliebigen Funktion $\vec{g}(n(\vec{r}),\nabla n(\vec{r})\cdot\nabla n(\vec{r}),\Delta n(\vec{r}))$ darf tatsächlich nicht auftreten, wenn man an den Argumenten des Integranden des Ansatzes Gl. (C.3) festhalten möchte. Denn eine Funktion f wäre als Lösung der partiellen Differentialgleichung Gl. (C.14) nicht nur eine Funktion der Variablen $n(\vec{r}),\nabla n(\vec{r})\cdot\nabla n(\vec{r})$ und $\Delta n(\vec{r})$. Wegen Gl. (C.15) würden auch noch Argumente der Form $\nabla n(\vec{r}),\nabla(\nabla n(\vec{r})\cdot\nabla n(\vec{r}))$ und $\nabla(\Delta n(\vec{r}))$ ins Spiel kommen. Da die Lösung f der partiellen Differentialgleichung Gl. (C.14) im Rahmen des Ansatzes Gl. (C.3) bleiben sollen, ist schließlich:

$$\nabla\cdot\vec{g}(n(\vec{r}),\nabla n(\vec{r})\cdot\nabla n(\vec{r}),\Delta n(\vec{r}))=0 \qquad (C.16)$$

Geht man von der Funktion f über zu einer Funktion $\hat{f}$:

$$\hat{f}(n^{\frac{1}{3}}(\vec{r}),(\nabla n(\vec{r})\cdot\nabla n(\vec{r}))^{\frac{1}{8}},(\Delta n(\vec{r}))^{\frac{1}{5}}):=f(n(\vec{r}),\nabla n(\vec{r})\cdot\nabla n(\vec{r}),\Delta n(\vec{r})) \qquad (C.17)$$

so erhält man aus Gl. (C.14) wegen Gl. (C.16) die neue partielle Differentialgleichung 1. Ordnung:

$$n^{\frac{1}{3}}(\vec{r})\frac{\partial\hat{f}(n^{\frac{1}{3}}(\vec{r}),(\nabla n(\vec{r})\cdot\nabla n(\vec{r}))^{\frac{1}{8}},(\Delta n(\vec{r}))^{\frac{1}{5}})}{\partial n^{\frac{1}{3}}(\vec{r})}+(\nabla n(\vec{r})\cdot\nabla n(\vec{r}))^{\frac{1}{8}}\frac{\partial\hat{f}(n^{\frac{1}{3}}(\vec{r}),(\nabla n(\vec{r})\cdot\nabla n(\vec{r}))^{\frac{1}{8}},(\Delta n(\vec{r}))^{\frac{1}{5}})}{\partial(\nabla n(\vec{r})\cdot\nabla n(\vec{r}))^{\frac{1}{8}}}$$

$$+(\Delta n(\vec{r}))^{\frac{1}{5}}\frac{\partial\hat{f}(n^{\frac{1}{3}}(\vec{r}),(\nabla n(\vec{r})\cdot\nabla n(\vec{r}))^{\frac{1}{8}},(\Delta n(\vec{r}))^{\frac{1}{5}})}{\partial(\Delta n(\vec{r}))^{\frac{1}{5}}}=5\hat{f}(n^{\frac{1}{3}}(\vec{r}),(\nabla n(\vec{r})\cdot\nabla n(\vec{r}))^{\frac{1}{8}},(\Delta n(\vec{r}))^{\frac{1}{5}}) \qquad (C.18)$$

Diese partielle Differentialgleichung wird befriedigt von allen Funktionen $\hat{f}$, welche homogen vom Grad 5 sind (siehe hierzu Gl. (B.15) und (B.16)). D.h.

$$\hat{f}(n^{\frac{1}{3}}(\vec{r}),(\nabla n(\vec{r})\cdot\nabla n(\vec{r}))^{\frac{1}{8}},(\Delta n(\vec{r}))^{\frac{1}{5}})=n^{\frac{5}{3}}(\vec{r})\,\hat{f}(1,\left(\frac{\nabla n(\vec{r})\cdot\nabla n(\vec{r})}{n^{\frac{8}{3}}(\vec{r})}\right)^{\frac{1}{8}},\left(\frac{\Delta n(\vec{r})}{n^{\frac{5}{3}}(\vec{r})}\right)^{\frac{1}{5}})$$

$$=:n^{\frac{5}{3}}(\vec{r})\,g(\left(\frac{\nabla n(\vec{r})\cdot\nabla n(\vec{r})}{n^{\frac{8}{3}}(\vec{r})}\right)^{\frac{1}{8}},\left(\frac{\Delta n(\vec{r})}{n^{\frac{5}{3}}(\vec{r})}\right)^{\frac{1}{5}}) \qquad (C.19)$$

wobei g eine beliebige Funktion ist.

Damit lautet die Lösung der Funktionalgleichung Gl. (C.2) für einen Lösungsansatz der Form Gl. (C.3)

$$A[n] = \int n^{\frac{5}{3}}(\vec{r})\, g\left(\left(\frac{\nabla n(\vec{r})\cdot\nabla n(\vec{r})}{n^{\frac{8}{3}}(\vec{r})}\right)^{\frac{1}{8}}, \left(\frac{\Delta n(\vec{r})}{n^{\frac{5}{3}}(\vec{r})}\right)^{\frac{1}{5}}\right) d^3r \qquad \text{(C.20)}$$

Anhang D

Da die Lösung der Funktionalgleichung für $E_x[n]$ mit dem Lösungsansatz nach Gl. (9.1) in weitgehender Analogie zum Anhang C durchgeführt werden kann, soll lediglich eine Lösungsskizze angeboten werden.

Auch in diesem Paragraphen wird davon ausgegangen, daß die Dichten $n(\vec{r})$ im Unendlichen verschwinden.

Die Funktionalableitung des Ansatzes Gl. (9.1) ist identisch mit der Funktionalableitung nach Gl. (C.4). Setzt man diese Funktionalableitung und den Ansatz nach Gl. (9.1) in die Funktionalgleichung Gl. (4.28) ein, führt dieselben Rechenschritte durch, wie sie im Anhang C explizit dargelegt sind, so gelangt man schließlich zur integralen Beziehung:

$$\int \Big[(3-h_u) f\big(n(\vec{r}), \nabla n(\vec{r})\cdot\nabla n(\vec{r}), \Delta n(\vec{r})\big) - 3\, n(\vec{r}) \frac{\partial f\big(n(\vec{r}), \nabla n(\vec{r})\cdot\nabla n(\vec{r}), \Delta n(\vec{r})\big)}{\partial\, n(\vec{r})} \tag{D.1}$$

$$- 8\,(\nabla n(\vec{r})\cdot\nabla n(\vec{r})) \frac{\partial f\big(n(\vec{r}), \nabla n(\vec{r})\cdot\nabla n(\vec{r}), \Delta n(\vec{r})\big)}{\partial\,(\nabla n(\vec{r})\cdot\nabla n(\vec{r}))} - 5\,(\Delta n(\vec{r})) \frac{\partial f\big(n(\vec{r}), \nabla n(\vec{r})\cdot\nabla n(\vec{r}), \Delta n(\vec{r})\big)}{\partial\,(\Delta n(\vec{r}))} \Big]\, d^3r$$

$$= 0$$

Beachtet man Gl. (C.16) und das hierzu Gesagte, so lautet die zu Gl. (D.1) gehörende lokale Beziehung:

$$3\, n(\vec{r}) \frac{\partial f\big(n(\vec{r}), \nabla n(\vec{r})\cdot\nabla n(\vec{r}), \Delta n(\vec{r})\big)}{\partial\, n(\vec{r})} + 8\,(\nabla n(\vec{r})\cdot\nabla n(\vec{r})) \frac{\partial f\big(n(\vec{r}), \nabla n(\vec{r})\cdot\nabla n(\vec{r}), \Delta n(\vec{r})\big)}{\partial\,(\nabla n(\vec{r})\cdot\nabla n(\vec{r}))} \tag{D.2}$$

$$+ 5\,(\Delta n(\vec{r})) \frac{\partial f\big(n(\vec{r}), \nabla n(\vec{r})\cdot\nabla n(\vec{r}), \Delta n(\vec{r})\big)}{\partial\,(\Delta n(\vec{r}))} = (3-h_u) f\big(n(\vec{r}), \nabla n(\vec{r})\cdot\nabla n(\vec{r}), \Delta n(\vec{r})\big)$$

Diese partielle Differentialgleichung nimmt mit der neuen Funktion f

$$\hat{f}\big(n^{\frac{1}{3}}(\vec{r}), (\nabla n(\vec{r})\cdot\nabla n(\vec{r}))^{\frac{1}{8}}, (\Delta n(\vec{r}))^{\frac{1}{5}}\big) := f\big(n(\vec{r}), \nabla n(\vec{r})\cdot\nabla n(\vec{r}), \Delta n(\vec{r})\big) \tag{D.3}$$

die Form an:

$$n^{\frac{1}{3}}(\vec{r})\,\frac{\partial \hat{f}\left(n^{\frac{1}{3}}(\vec{r}),(\nabla n(\vec{r})\cdot\nabla n(\vec{r}))^{\frac{1}{8}},(\Delta n(\vec{r}))^{\frac{1}{5}}\right)}{\partial\, n^{\frac{1}{3}}(\vec{r})} + (\nabla n(\vec{r})\cdot\nabla n(\vec{r}))^{\frac{1}{8}}\,\frac{\partial \hat{f}\left(n^{\frac{1}{3}}(\vec{r}),(\nabla n(\vec{r})\cdot\nabla n(\vec{r}))^{\frac{1}{8}},(\Delta n(\vec{r}))^{\frac{1}{5}}\right)}{\partial\,(\nabla n(\vec{r})\cdot\nabla n(\vec{r}))^{\frac{1}{8}}}$$

$$+ (\Delta n(\vec{r}))^{\frac{1}{5}}\,\frac{\partial \hat{f}\left(n^{\frac{1}{3}}(\vec{r}),(\nabla n(\vec{r})\cdot\nabla n(\vec{r}))^{\frac{1}{8}},(\Delta n(\vec{r}))^{\frac{1}{5}}\right)}{\partial\,(\Delta n(\vec{r}))^{\frac{1}{5}}} = (3-h_u)\,\hat{f}\left(n^{\frac{1}{3}}(\vec{r}),(\nabla n(\vec{r})\cdot\nabla n(\vec{r}))^{\frac{1}{8}},(\Delta n(\vec{r}))^{\frac{1}{5}}\right) \tag{D.4}$$

Die Lösungen dieser partiellen Differentialgleichung 1. Ordnung sind nach Gl. (B.15), (B.16) alle homogenen Funktionen $\hat{f}$ von Grad $(3-h_u)$:

$$\hat{f}\left(n^{\frac{1}{3}}(\vec{r}),(\nabla n(\vec{r})\cdot\nabla n(\vec{r}))^{\frac{1}{8}},(\Delta n(\vec{r}))^{\frac{1}{5}}\right) = n^{\frac{3-h_u}{3}}(\vec{r})\,\hat{f}\left(1,\left(\frac{\nabla n(\vec{r})\cdot\nabla n(\vec{r})}{n^{\frac{8}{3}}(\vec{r})}\right)^{\frac{1}{8}},\left(\frac{\Delta n(\vec{r})}{n^{\frac{5}{3}}(\vec{r})}\right)^{\frac{1}{5}}\right)$$

$$=: n^{\frac{3-h_u}{3}}(\vec{r})\,g_x\left(\left(\frac{\nabla n(\vec{r})\cdot\nabla n(\vec{r})}{n^{\frac{8}{3}}(\vec{r})}\right)^{\frac{1}{8}},\left(\frac{\Delta n(\vec{r})}{n^{\frac{5}{3}}(\vec{r})}\right)^{\frac{1}{5}}\right) \tag{D.5}$$

mit einer beliebigen Funktion g_x.

Schließlich lautet die Lösung der Funktionalgleichung Gl. (4.28) für den Ansatz Gl. (9.1):

$$E_x[n] = \int n^{\frac{3-h_u}{3}}(\vec{r})\; g_x\left(\left(\frac{\nabla n(\vec{r})\cdot\nabla n(\vec{r})}{n^{\frac{8}{3}}(\vec{r})}\right)^{\frac{1}{8}},\left(\frac{\Delta n(\vec{r})}{n^{\frac{5}{3}}(\vec{r})}\right)^{\frac{1}{5}}\right) d^3r \tag{D.6}$$

wobei angenommen wurde, daß die Dichte $n(\vec{r})$ im Unendlichen hinreichend schnell abfällt.

Anhang E

Unter der Annahme, daß $\gamma(\vec{r},\vec{r}')$ und damit nach Gl. (11.3) auch $\chi(\vec{r},\vec{r}')$ im Unendlichen verschwinden, soll die Funktionalgleichung

$$h_u E_x[\chi] + 6\int \chi(\vec{r}_1\vec{r}')\,\frac{\delta E_x[\chi]}{\delta\chi(\vec{r}_1\vec{r}')}\,d^3r\,d^3r' + \int \frac{\delta E_x[\chi]}{\delta\chi(\vec{r}_1\vec{r}')}\,(\vec{r}\cdot\nabla)\chi(\vec{r}_1\vec{r}')\,d^3r\,d^3r' = 0 \qquad (E.1)$$

gelöst werden.

Der Ansatz des Funktionals $E_x[\chi]$:

$$E_x[\chi] = \int f(\chi(\vec{r}_1\vec{r}'),u(\vec{r}_1\vec{r}'))\,d^3r\,d^3r' \qquad (E.2)$$

führt auf folgende Funktionalableitung

$$\frac{\delta E_x[\chi]}{\delta\chi(\vec{r}_1\vec{r}')} = \frac{\partial f(\chi(\vec{r}_1\vec{r}'),u(\vec{r}_1\vec{r}'))}{\partial\chi(\vec{r}_1\vec{r}')} \qquad (E.3)$$

Man geht mit dem Ansatz Gl. (E.2) und der dazugehörigen Funktionalableitung Gl. (E.3) in die Funktionalableitung (E.1) ein und erhält, wenn man $f(\chi(\vec{r},\vec{r}'),u(\vec{r},\vec{r}'))$ durch $f(\ldots)$ abkürzt:

$$\int\left[h_u f(\cdots) + 6\,\chi(\vec{r}_1\vec{r}')\,\frac{\partial f(\cdots)}{\partial\chi(\vec{r}_1\vec{r}')} + 2\,\frac{\partial f(\cdots)}{\partial\chi(\vec{r}_1\vec{r}')}\,(\vec{r}\cdot\nabla)\chi(\vec{r}_1\vec{r}')\right]d^3r\,d^3r' = 0 \qquad (E.4)$$

Die Addition und Subtraktion des Ausdrucks

$$\pm\,\frac{\partial f(\cdots)}{\partial u(\vec{r}_1\vec{r}')}\,(\vec{r}\cdot\nabla)u(\vec{r}_1\vec{r}')$$

im Integranden von Gl. (E.4) und Beachtung der Relation

$$\frac{\partial f(\cdots)}{\partial\chi(\vec{r}_1\vec{r}')}\,(\vec{r}\cdot\nabla)\chi(\vec{r}_1\vec{r}') + \frac{\partial f(\cdots)}{\partial u(\vec{r}_1\vec{r}')}\,(\vec{r}\cdot\nabla)u(\vec{r}_1\vec{r}') = (\vec{r}\cdot\nabla)f(\cdots) \qquad (E.5)$$

ergibt:

$$\int\Big[h_u f(\cdots)+6\chi(\vec{r},\vec{r}')\frac{\partial f(\cdots)}{\partial\chi(\vec{r},\vec{r}')}+2(\vec{r}\cdot\nabla)f(\cdots)$$

$$-\frac{\partial f(\cdots)}{\partial u(\vec{r},\vec{r}')}(\vec{r}\cdot\nabla)u(\vec{r},\vec{r}')\Big]d^3r\,d^3r'=0 \qquad \text{(E.6)}$$

Den letzten Summanden in Gl. (E.6) kann man mit Hilfe der Homogenitätsrelation Gl. (2.4) auf die Form bringen:

$$2\int\frac{\partial f(\cdots)}{\partial u(\vec{r},\vec{r}')}(\vec{r}\cdot\nabla)u(\vec{r},\vec{r}')\,d^3r\,d^3r'=\int\frac{\partial f(\cdots)}{\partial u(\vec{r},\vec{r}')}\big[(\vec{r}\cdot\nabla)+(\vec{r}'\cdot\nabla')\big]u(\vec{r},\vec{r}')\,d^3r\,d^3r' \qquad \text{(E.7)}$$

$$=h_u\int\frac{\partial f(\cdots)}{\partial u(\vec{r},\vec{r}')}u(\vec{r},\vec{r}')\,d^3r\,d^3r'$$

Wenn $\chi(\vec{r},\vec{r}')$ im Unendlichen verschwindet, so wird dies auch für $f(\ldots)$ der Fall sein:

$$\lim_{|\vec{r}|\to\infty}f(\cdots)=0=\lim_{|\vec{r}'|\to\infty}f(\cdots) \qquad \text{(E.8)}$$

Fällt $f(\ldots)$ für $|\vec{r}|\to\infty$ bzw. $|\vec{r}'|\to\infty$ schnell genug ab, dann ergibt sich durch partielle Integration:

$$\int(\vec{r}\cdot\nabla)f(\cdots)\,d^3r\,d^3r'=-3\int f(\cdots)\,d^3r\,d^3r' \qquad \text{(E.9)}$$

Die Resultate Gl. (E.7) und (E.9) erlauben es, Gl. (E.6) zu überführen in:

$$\int\Big[(h_u-6)f(\cdots)+6\chi(\vec{r},\vec{r}')\frac{\partial f(\cdots)}{\partial\chi(\vec{r},\vec{r}')}-h_u\,u(\vec{r},\vec{r}')\frac{\partial f(\cdots)}{\partial u(\vec{r},\vec{r}')}\Big]d^3r\,d^3r'=0 \qquad \text{(E.10)}$$

Aus der integralen Beziehung Gl. (E.10) folgt die lokale Relation:

$$(h_u-6)f(\cdots)+6\chi(\vec{r},\vec{r}')\frac{\partial f(\cdots)}{\partial\chi(\vec{r},\vec{r}')}-h_u\,u(\vec{r},\vec{r}')\frac{\partial f(\cdots)}{\partial u(\vec{r},\vec{r}')}+\nabla\cdot\vec{g}(\cdots)=0 \qquad \text{(E.11)}$$

mit einer beliebigen Funktion $\vec{g}(\ldots)=\vec{g}(\chi(\vec{r},\vec{r}'),u(\vec{r},\vec{r}'))$. Wegen

$$\nabla\cdot\vec{g}(\cdots)=\frac{\partial\vec{g}(\cdots)}{\partial\chi(\vec{r},\vec{r}')}\cdot\nabla\chi(\vec{r},\vec{r}')+\frac{\partial\vec{g}(\cdots)}{\partial u(\vec{r},\vec{r}')}\cdot\nabla u(\vec{r},\vec{r}') \tag{E.12}$$

muß

$$\nabla\cdot\vec{g}(\cdots)=0 \tag{E.13}$$

sein, da andernfalls unserem Ansatz Gl. (E.2) widersprechende Argumente $\nabla\chi(\vec{r},\vec{r}')$ und $\nabla u(\vec{r},\vec{r}')$ auftreten.

Die unter Zuhilfenahme von Gl. (E.13) entstehende partielle Differentialgleichung für f(...)

$$6\,\chi(\vec{r},\vec{r}')\,\frac{\partial f(\cdots)}{\partial\chi(\vec{r},\vec{r}')}-h_u\,u(\vec{r},\vec{r}')\,\frac{\partial f(\cdots)}{\partial u(\vec{r},\vec{r}')}=(6-h_u)f(\cdots) \tag{E.14}$$

kann auf die neue Funktion $\hat{f}$

$$\hat{f}\left(\chi^{\frac{1}{6}}(\vec{r},\vec{r}'),\,u^{-\frac{1}{h_u}}(\vec{r},\vec{r}')\right):=f\left(\chi(\vec{r},\vec{r}'),u(\vec{r},\vec{r}')\right) \tag{E.15}$$

übertragen werden:

$$\chi^{\frac{1}{6}}(\vec{r},\vec{r}')\,\frac{\partial\hat{f}\left(\chi^{\frac{1}{6}}(\vec{r},\vec{r}'),u^{-\frac{1}{h_u}}(\vec{r},\vec{r}')\right)}{\partial\chi^{\frac{1}{6}}(\vec{r},\vec{r}')}+u^{-\frac{1}{h_u}}(\vec{r},\vec{r}')\,\frac{\partial\hat{f}\left(\chi^{\frac{1}{6}}(\vec{r},\vec{r}'),u^{-\frac{1}{h_u}}(\vec{r},\vec{r}')\right)}{\partial u^{-\frac{1}{h_u}}(\vec{r},\vec{r}')}$$
$$=(6-h_u)\,\hat{f}\left(\chi^{\frac{1}{6}}(\vec{r},\vec{r}'),u^{-\frac{1}{h_u}}(\vec{r},\vec{r}')\right) \tag{E.16}$$

Die Lösungen der partiellen Differentialgleichung 1. Ordnung Gl. (E.16) sind nach Gl. (B.15) und (B.16) alle homogenen Funktionen $\hat{f}$ vom Grade $(6-h_u)$. Also existiert für $\hat{f}$ die Darstellung:

$$\hat{f}\left(\chi^{\frac{1}{6}}(\vec{r},\vec{r}'),u^{-\frac{1}{h_u}}(\vec{r},\vec{r}')\right)=u^{-\left(\frac{6-h_u}{h_u}\right)}(\vec{r},\vec{r}')\,\hat{f}\left(\chi^{\frac{1}{6}}(\vec{r},\vec{r}')u^{\frac{1}{h_u}}(\vec{r},\vec{r}'),1\right)$$
$$=-\frac{1}{2}\,u^{-\left(\frac{6-h_u}{h_u}\right)}(\vec{r},\vec{r}')\,g\left(\chi^{\frac{1}{6}}(\vec{r},\vec{r}')u^{\frac{1}{h_u}}(\vec{r},\vec{r}')\right) \tag{E.17}$$

Dabei ist g eine willkürliche Funktion.

Schließlich folgt für das Funktional der Austauschenergie $E_x[\chi]$ mit dem Resultat nach Gl. (E.17):

$$E_x[\chi] = -\frac{1}{2}\int u^{-\left(\frac{6-h_u}{h_u}\right)}(\vec{r},\vec{r}')\, g\left(\chi^{\frac{1}{6}}(\vec{r},\vec{r}')\, u^{\frac{1}{h_u}}(\vec{r},\vec{r}')\right) d^3r\, d^3r' \qquad \text{(E.18)}$$

Anhang F

In diesem Abschnitt soll die partiell integrierte Form der Funktionalgleichung Gl. (14.17) gelöst werden. Weil partielle Integrationen unter Vernachlässigung der Oberflächenterme nur für endliche Systeme, deren Dichten $n(\vec{r})$ im Unendlichen hinreichend schnell abfallen, möglich sind, ist diese partiell integrierte Funktionalgleichung von geringerer Aussagekraft als die allgmeine Beziehung Gl. (14.17)

$$\int n(\vec{r})\, n(\vec{r}')\, u(\vec{r},\vec{r}')\left[(\vec{r}\cdot\nabla)+(\vec{r}'\cdot\nabla')\right] f(\vec{r},\vec{r}',[n])\, d^3r\, d^3r'$$

$$+\int n(\vec{r})\,(\vec{r}\cdot\nabla)\left[\int n(\vec{r}')\, n(\vec{r}'')\, u(\vec{r}',\vec{r}'')\,\frac{\delta f(\vec{r},\vec{r}',\vec{r}'',[n])}{\delta n(\vec{r})}\, d^3r'\, d^3r''\right] d^3r = 0 \qquad \text{(F.1)}$$

Als speziellen Ansatz für die Korrelationsfaktoren verwenden wir:

$$f(\vec{r},\vec{r}',[n]) = f(n(\vec{r}), n(\vec{r}'), u(\vec{r},\vec{r}')) \qquad \text{(F.2)}$$

Die Symmetriebedingung der Korrelationsfaktoren Gl. (5.19) bedeutet für unseren Ansatz:

$$f(n(\vec{r}), n(\vec{r}'), u(\vec{r},\vec{r}')) = f(n(\vec{r}'), n(\vec{r}), u(\vec{r},\vec{r}')) \qquad \text{(F.3)}$$

Wegen des Ansatzes und Gl. (F.3) ist

$$\int n(\vec{r})\, n(\vec{r}'')\, u(\vec{r},\vec{r}'')\,\frac{\delta f(\vec{r},\vec{r}'',[n])}{\delta n(\vec{r})}\, d^3r\, d^3r' = \int n(\vec{r})\, n(\vec{r}')\, u(\vec{r},\vec{r}')\,\frac{\partial f(n(\vec{r}), n(\vec{r}'), u(\vec{r},\vec{r}'))}{\partial n(\vec{r})}\, d^3r'$$

$$+\int n(\vec{r}')\, n(\vec{r})\, u(\vec{r},\vec{r}')\,\frac{\partial f(n(\vec{r}'), n(\vec{r}), u(\vec{r},\vec{r}'))}{\partial n(\vec{r})}\, d^3r \qquad \text{(F.4)}$$

Wir setzen Gl. (F.4) und (F.2) in die Funktionalgleichung Gl. (F.1) ein:

$$\int n(\vec{r})\, n(\vec{r}') \Big\{ u(\vec{r},\vec{r}')\left[(\vec{r}\cdot\nabla)+(\vec{r}'\cdot\nabla')\right] f(\cdots) + (\vec{r}\cdot\nabla)\left[n(\vec{r})\, u(\vec{r},\vec{r}')\,\frac{\partial f(\cdots)}{\partial n(\vec{r})}\right]$$

$$+(\vec{r}'\cdot\nabla')\left[n(\vec{r}')\, u(\vec{r},\vec{r}')\,\frac{\partial f(\cdots)}{\partial n(\vec{r}')}\right]\Big\}\, d^3r\, d^3r' = 0 \qquad \text{(F.5)}$$

Dabei wurde die Abkürzung $f(n(\vec{r}),n(\vec{r}'),u(\vec{r},\vec{r}')) = f(\ldots)$ benutzt.

Verschwindet die Dichte $n(\vec{r})$ im Unendlichen schnell genug, so ergibt sich durch partielle Integration:

$$\int n(\vec{r}) n(\vec{r}') u(\vec{r},\vec{r}') \left\{ -3n(\vec{r}) \frac{\partial f(\cdots)}{\partial n(\vec{r})} - 3n(\vec{r}') \frac{\partial f(\cdots)}{\partial n(\vec{r}')} \right. \tag{F.6}$$

$$\left. + \frac{\partial f(\cdots)}{\partial u(\vec{r},\vec{r}')} [(\vec{r}\cdot\nabla) + (\vec{r}'\cdot\nabla')] u(\vec{r},\vec{r}') \right\} d^3r\, d^3r' = 0$$

Ohne weitere Annahmen zur Wechselwirkung $u(\vec{r},\vec{r}')$ sind wir nicht in der Lage, Gl. (F.6) in eine einfache partielle Differentialgleichung 1. Ordnung zu überführen.

Um Gl. (F.6) vereinfachen zu können, nehmen wir deshalb an:

$$u(\vec{r},\vec{r}') = u(|\vec{r}-\vec{r}'|) \tag{F.7}$$

In diesem Fall gilt:

$$[(\vec{r}\cdot\nabla) + (\vec{r}'\cdot\nabla')] u(|\vec{r}-\vec{r}'|) = \frac{du(|\vec{r}-\vec{r}'|)}{d|\vec{r}-\vec{r}'|} |\vec{r}-\vec{r}'| \tag{F.8}$$

und Gl. (F.6) nimmt die Gestalt an:

$$\int n(\vec{r}) n(\vec{r}') u(|\vec{r}-\vec{r}'|) \left[3n(\vec{r}) \frac{\partial f(\cdots)}{\partial n(\vec{r})} + 3n(\vec{r}') \frac{\partial f(\cdots)}{\partial n(\vec{r}')} \right. \tag{F.9}$$

$$\left. - |\vec{r}-\vec{r}'| \frac{du(|\vec{r}-\vec{r}'|)}{d|\vec{r}-\vec{r}'|} \frac{\partial f(\cdots)}{\partial u(|\vec{r}-\vec{r}'|)} \right] d^3r\, d^3r' = 0$$

Man geht von der integralen Beziehung Gl. (F.9) zum lokalen Zusammenhang über:

$$3n(\vec{r}) \frac{\partial f(\cdots)}{\partial n(\vec{r})} + 3n(\vec{r}') \frac{\partial f(\cdots)}{\partial n(\vec{r}')} - |\vec{r}-\vec{r}'| \frac{du(|\vec{r}-\vec{r}'|)}{d|\vec{r}-\vec{r}'|} \frac{df(\cdots)}{du(|\vec{r}-\vec{r}'|)} = 0 \tag{F.10}$$

Ein möglicher Summand $\nabla\cdot\vec{g}(n(\vec{r}),n(\vec{r}'),u(|\vec{r}-\vec{r}'|))$ ($\vec{g}$ beliebig) in Gl. (F.10) muß verschwinden:

$$\nabla \cdot \vec{g}\left(n(\vec{r}), n(\vec{r}'), u(|\vec{r}-\vec{r}'|)\right) = 0 \qquad \text{(F.11)}$$

möchte man an den Argumenten des Ansatzes Gl. (F.2) festhalten (siehe hierzu die analogen Überlegungen im Anhang B, C).

Wir nehmen zusätzlich noch an, daß die Abbildung u invertierbar ist, d.h. u^{-1} soll existieren. Dann ist es möglich, von der Funktion f zur Funktion $\hat{f}$ überzugehen:

$$\hat{f}\left(n^{\frac{1}{3}}(\vec{r}), n^{\frac{1}{3}}(\vec{r}'), \frac{1}{|\vec{r}-\vec{r}'|}\right) := f\left(n(\vec{r}), n(\vec{r}'), u(|\vec{r}-\vec{r}'|)\right) \qquad \text{(F.12)}$$

womit die partielle Differentialgleichung (F.10) die Gestalt annimmt:

(F.12)

$$\frac{1}{3}\vec{n(r)} \frac{\partial \hat{f}\left(n^{\frac{1}{3}}(\vec{r}), n^{\frac{1}{3}}(\vec{r}'), |\vec{r}-\vec{r}'|^{(-1)}\right)}{\partial n^{\frac{1}{3}}(\vec{r})} + n^{\frac{1}{3}}(\vec{r}') \frac{\partial \hat{f}\left(n^{\frac{1}{3}}(\vec{r}), n^{\frac{1}{3}}(\vec{r}'), |\vec{r}-\vec{r}'|^{(-1)}\right)}{\partial n^{\frac{1}{3}}(\vec{r}')} + |\vec{r}-\vec{r}'|^{(-1)} \frac{\partial \hat{f}\left(n^{\frac{1}{3}}(\vec{r}), n^{\frac{1}{3}}(\vec{r}'), |\vec{r}-\vec{r}'|^{(-1)}\right)}{\partial |\vec{r}-\vec{r}'|^{(-1)}} = 0$$

Aufgrund der Gln. (B.15) und (B.16) sind die Lösungen dieser partiellen Differentialgleichung 1. Ordnung alle homogene Funktionen $\hat{f}$ vom Grad 0:

$$f\left(n^{\frac{1}{3}}(\vec{r}), n^{\frac{1}{3}}(\vec{r}'), \frac{1}{|\vec{r}-\vec{r}'|}\right) = f\left(n^{\frac{1}{3}}(\vec{r})|\vec{r}-\vec{r}'|, n^{\frac{1}{3}}(\vec{r}')|\vec{r}-\vec{r}'|, 1\right) \qquad \text{(B.14)}$$

$$=: g\left(n^{\frac{1}{3}}(\vec{r})|\vec{r}-\vec{r}'|, n^{\frac{1}{3}}(\vec{r}')|\vec{r}-\vec{r}'|\right)$$

Wegen Gl. (F.3) müssen die Korrelationsfaktoren nach Gl. (F.14) der Symmetriebedingung genügen:

$$g\left(n^{\frac{1}{3}}(\vec{r})|\vec{r}-\vec{r}'|, n^{\frac{1}{3}}(\vec{r}')|\vec{r}-\vec{r}'|\right) = g\left(n^{\frac{1}{3}}(\vec{r}')|\vec{r}-\vec{r}'|, n^{\frac{1}{3}}(\vec{r})|\vec{r}-\vec{r}'|\right) \qquad \text{(F.15)}$$

Zusammenfassend gilt also:

Ist die Zweiteilchenwechselwirkung von der Form $u(|\vec{r}-\vec{r}'|)$ und existiert die inverse Abbildung u^{-1}, dann ergibt sich als Lösung der Funktionalgleichung Gl. (F.1) für die Korrelationsfaktoren im Rahmen des Ansatzes Gl. (F.2):

$$f(\vec{r},\vec{r}'[n]) = g\left(n^{\frac{1}{3}}(\vec{r})|\vec{r}-\vec{r}'|, n^{\frac{1}{3}}(\vec{r}')|\vec{r}-\vec{r}'|\right) \qquad \text{(F.16)}$$

Wieder legt die Funktionalgleichung die "natürlichen Argumente" in den Korrelationsfaktoren fest. Zur weiteren Spezifizierung der Funktion g sind die Nebenbedingungen Gl. (5.18) bis (5.21) auszuwerten.

Literatur

[1] C.A. Coulson, Rev.Mod.Phys. 32, 170 (1960)

[2] P. Gombas, Die statistische Theorie des Atoms und ihre Anwendungen, Springer-Verlag, Wien 1949

[3] N.H. March, Self-Consistent Fields in Atoms, Pergamon-Press, New York 1975

[4] P. Hohenberg, W. Kohn, Phys.Rev. 136, B864 (1964)

[5] T.L. Gilbert, Phys.Rev. B12, 2111 (1975)

[6] R.A. Donnelly, R.G. Parr, J.Chem.Phys. 69, 4431 (1978)

[7] A.K. Rajagopal, Adv.Chem.Phys. 41, 59 (1980)

[8] S.K. Gosh, B.M. Deb, Phys.Rep. 92, 1 (1982)

[9] W. Kohn, P. Vashishta, in "Theory of the inhomogeneous electron gas", eds. S. Lundqvist, N.H. March, pp. 79-147, Plenum Press, New York 1983

[10] eds. J. Keller, J.L. Gázquez, Density Functional Theory, Springer-Verlag 1983

[11] J. Callaway, N.H. March, Solid State Physics 38, 136 (1984)

[12] W. Kohn, L.J. Sham, Phys.Rev. 140, A1133 (1965)

[13] J.C. Slater, Phys.Rev. 81, 385 (1951); Phys.Rev. 82, 538 (1951)

[14] U. von Barth, L. Hedin, J.Phys. C5, 1629 (1972)

[15] O. Gunnarsson, M. Jonson, B.I. Lundqvist, Phys.Rev. B20, 3136 (1979)

[16] P. Rennert, Acta Phys.Hung. 37, 219 (1974)

[17] M. Levy, Proc.Natl.Acad.Sci. USA 76, 6062 (1979)

[18] E. Fick, Einführung in die Grundlagen der Quantentheorie Akademische Verlagsgesellschaft, Frankfurt 1968

[19] E. Merzbacher, Quantum Mechanics, John Wiley & Sons, New York 1961

[20] J.C. Slater, Quantum Theory of Molecules and Solids, Vol. 1, McGraw-Hill, New York 1963

[21] J.C. Slater, Insulators, Semiconductors and Metals, McGraw-Hill, New York 1967

[22] J.C. Slater, J.Chem.Phys. 57, 2389 (1972)

[23] P.O. Löwdin, Phys.Rev. 97, 1474 (1955)

[24] A.J. Coleman, Rev.Mod.Phys. 35, 668 (1963)

[25] M. Levy, Phys.Rev. A26, 1200 (1982)

[26] J.F. Janak, Phys.Rev. B9, 3985 (1974)

[27] F.W. Averill, G.S. Painter, Phys.Rev. B24, 6795 (1981)

[28] R. McWeeny, Rev.Mod.Phys. 32, 335 (1960)

[29] L. Fritsche, H. Gollisch, Z.Phys. B48, 209 (1982)

[30] E. Kamke, Differentialgleichungen II, Akademische Verlagsgesellschaft, Leipzig 1965

[31] Y. Tal, R.F.W. Bader, Int.J.Quantum Chem. S12, 153 (1978)

[32] A. Messiah, Quantum Mechanics II, North-Holland Publishing Company, Amsterdam 1965

[33] O. Gunnarsson, R.O. Jones, Physica Scripta 21, 394 (1980)

[34] Den Hinweis auf den Zusammenhang zwischen der Funktionalgleichung und den Charakteristikengleichungen verdanke ich Dr. H. Herold, Tübingen

[35] D.A. Liberman, Phys.Rev. B3, 2081 (1971)

[36] M. Reed, B. Simon, Functional Analysis, Academic Press, New York 1972

[37] S. Großmann, Funktionalanalysis, Akademische Verlagsgesellschaft, Frankfurt, 1972

Danksagung

An erster Stelle danke ich Prof. Dr. F. Wahl für die Überlassung des Themas. Sein ständig vorhandenes Interesse, seine zahlreichen Ratschläge und viele klärende Gespräche waren für den Fortgang der Arbeit sehr förderlich.
Herrn Dr. G. Baumann möchte ich meinen herzlichen Dank aussprechen für seine Unterstützung, seine vielfältigen und wertvollen Anregungen und seine ständige Diskussionsbereitschaft, womit er wesentlich zum Entstehen dieser Arbeit beigetragen hat.
Bei der Friedrich Flick Förderungsstiftung bedanke ich mich für die finanzielle Unterstützung, die diese Arbeit erst möglich gemacht hat.

LEBENSLAUF

21.4.1954	geboren in Sindelfingen Eltern: Alois Duscher und Ida Duscher, geb. Wenzl
1961-1965	Besuch der Grundschule in Böblingen
1965-1973	Besuch des Gymnasiums in Böblingen
20.6.1973	Reifeprüfung
WS 1973/74	Beginn des Studiums der Physik an der Eberhard-Karls-Universität in Tübingen
26.3.1976	Diplom-Vorprüfung in Physik
1980-1981	Anfertigung der Diplomarbeit "Ein Wasserstoffzentrum im Metallkristall" unter Anleitung von Prof. Dr. F. Wahl
26.10.1981	Diplom-Prüfung in Physik
1982-1985	Anfertigung der Dissertation unter Anleitung von Prof. Dr. F. Wahl am Institut für Theoretische Physik der Universität Tübingen
seit 1982	Stipendiat der Friedrich-Flick-Förderungsstiftung und wissenschaftliche Hilfskraft am Institut für Theoretische Physik

Akademische Lehrer:

Baumann, Elwert, Fischer, Gaukler, Gönnenwein, Güttinger, Hübener, Kramer, Krüger, Lenz, Möllenstedt, Rieckers, Schief, Sohr, Speidel, Staudt, Stumpf, Wahl, Wildermuth, Wittern, Wolf

Offsetdruck Spengler
Lessingstraße 4 · 7401 Neustetten 1
Telefon (0 74 72) 2 21 45